

(2)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-357119

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

F01N 3/08
 B01D 46/42
 B01D 53/34
 B01D 53/56
 B01D 53/74
 B01D 53/94
 B01J 19/08
 F01N 3/02
 H05H 1/24

(21)Application number : 2002-020368 (71)Applicant : KINOSHITA YUKIO
 MIWA MEGUMI

(22)Date of filing : 29.01.2002 (72)Inventor : KINOSHITA YUKIO
 MIWA MEGUMI

(30)Priority

Priority number : 2001058135 Priority date : 02.03.2001 Priority country : JP

(54) HIGHLY EFFICIENT GAS PROCESSING SYSTEM USING ELECTRIC DISCHARGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To implement real-time processing depending on an operational state of an engine with inexpensive and durable structure, by performing processing in which NO is completely decomposed from NO_x in exhaust gas by using electric discharge to generate NO₂ required for oxidizing fine particles at a low temperature of 300°C in a real time without influence of sulfur or the like in fuel, an particulate matters are completely decomposed by using ozone or active oxygen as oxidant simultaneously generating in the atmosphere of the NO₂ and at the low temperature of about 300° C and by using an inexpensive catalyst.

SOLUTION: Of all No_x in the exhaust gas, the NO is completely decomposed by a bare discharge wire from and NO₂ required for oxidizing fine particles at the low temperature of about 300°C is generated in real time without the

図1A

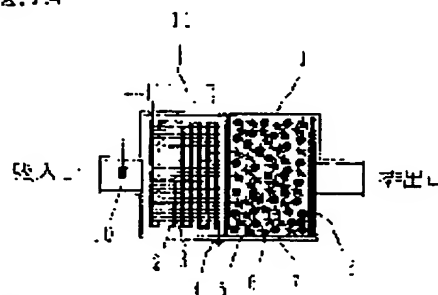
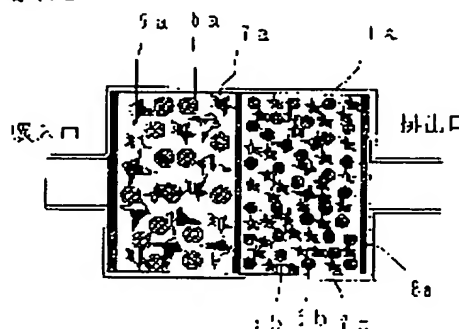


図1B



influence of the sulfur in the fuel, so that the processing is performed depending on the operational state of the engine. The particulate matters are completely decomposed by using the NO₂ generated by the electric discharge and the ozone or activated oxygen simultaneously generated in the atmosphere of oxygen as oxidant at the low temperature of about 300°C and by using the inexpensive catalyst.

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In order to make as low as possible voltage impressed to inter-electrode, make one side of an electrode a long line, band-like, rod form, tabular, etc., cover by an envelope of an insulator, unite another electrode with each shape, and it is made open wire, Make an insulating core wire meet, carry out adhesion arrangement at parallel, a right angle, a spiral, mesh texture, or zigzag shape, and it is made to generate ozone and barrier discharge effectively, A discharge generator decomposing NO effectively, changing a waveform (a pulse like waveform is included), high frequency voltage, and frequency so that this may especially be efficiently converted into NO₂ in oxygen environment, and dealing in a complement.

[Claim 2]A discharge generator carrying out decomposition removal of the NO_x, such as NO and NO₂, thoroughly in a discharge generator etc. which were explained by claim 1 by changing suitably a waveform (a pulse like waveform is included), high frequency voltage, and frequency also in oxygen environment.

[Claim 3]A discharge generator characterized by having removed NO thoroughly, and also having changed NO₂ for high frequency voltage, frequency, etc., and only a complement's generating decomposition and a reaction and enabling it to control NO₂ in a discharge generator etc. which were explained by claim 1.

[Claim 4]It combines with processing of diesel exhaust gas containing particulate matter with a catalyst by a next process using claims 1-3, Processing units, such as exhaust gas controlling quantity and an ingredient of NO_x, such as NO, removal of NO₂, or generation of NO₂ required for particulate matter processing, according to a situation of exhaust gas, and removing particulate matter at around 300 ** low temperature using a catalyst.

[Claim 5]By constituting in claim 4 using vanadium oxide, molybdenum oxide, alumina, zeolite, etc., without hardly using the precious metals, such as platinum and palladium, for a catalyst, Processing units, such as exhaust gas putting energy saving and saving resources

into practice, and attaining a required function with easy and cheap composition.

[Claim 6] Make particulate matter stick to a filter made from penetrable ceramics, etc., divide into the singular number or two or more electrode pairs which were allotted to an adsorption face, and an adhesion condition of particulate matter is perceived with inter-electrode resistance etc. always or intermittently, Particulate matter processing units in exhaust gas having processed inter-electrode [required for processing] selectively, and making improved efficiency and function maintenance possible comprehensively so that processing futility by a place may not be made etc.

[Claim 7] In insulating materials, such as ceramics of an insulating core wire of claim 1, or a filter made from ceramics of claim 6, particulate matter oxidation catalysts and alumina, such as vanadium and a molybdenum oxide, As NO_x decomposition, and generation of NO₂ and disassembly of particulate matter are made to perform simultaneously in reduction catalysts supported to gallium oxide, such as metal tin and indium, make briefer structure composition, such as improvement in efficiency, and saving of materials, and are compact, Processing units, such as emission gas characterized by low-price high performance.

[Claim 8] By combining a NO_x processing unit and claim 6 using barrier discharge of claims 1-3, etc., Processing units, such as emission gas enabling flattery processing efficiently according to an ingredient of exhaust gas -- it can process thoroughly even if it uses no catalyst of the precious metals etc., and a low price can moreover be realized with easy composition.

[Claim 9] Processing units, such as emission gas characterized by holding a high pressure reactor and a plasma synthesizer unit of ammonia to apparatus, generating ammonia from hydrogen which generated nitrogen and water in the air by electrolysis etc. by discharge etc. as required, and making it make NO_x decompose safely and efficiently using it.

[Claim 10] By constituting a discharge ray from lines, such as alumina and glass, in a part of **** in a thing made reticulated, tubed, and blanket-like, Processing units, such as emission gas with structure of intensity, endurance, and a discharge ray that supported a catalyst on these lines further and enabled discharge and catalyst processing in the same position simultaneously.

[Claim 11] In a thing which used heat resisting materials, such as alumina, for an insulation of an insulating core wire at an envelope, and made a discharge ray reticulated, tubed, and blanket-like, Arrange so that two or more discharge rays may not contact electrically, and suitable potential of a direct current or exchange is given among these discharge rays, Structure of discharging elements current's having flowed when covered between this line with a conductive substance, for example, an electrolysis solution and carbon system particulate matter, and having made incineration and desiccation cause, and making and carrying out them. [Claim 12] In a discharge generator which was made to carry out decomposition removal of the NO_x, such as NO and NO₂, thoroughly in claim 2, Cracking units, such as exhaust gas carrying out decomposition removal of the NO_x energy-saving-wise and stably as a device in which supply of oxygen and regulation are

possible is formed in a system and an oxygen density can be changed according to quantity of NOx in gas to decompose. [Claim 13]In a discharge generator which decomposed and generated NOx, such as NO and NO₂, thoroughly in claim 3, Form in a system a device in which supply of hydrocarbon gas and regulation are possible, and it enables it to change concentration of hydrocarbon according to quantity of particulate matter in gas to disassemble, Cracking units, such as exhaust gas carrying out decomposition removal of decomposition of NO, generation of NO₂, and the particulate matter for NOx or particulate matter energy-saving-wise and stably. [Claim 14]In claims 1-5, claims 9-9, and claims 12-13, A NOx cracking unit detecting NOx and NO₂ concentration before and behind processing, grasping a stationary and a changing situation of increase and decrease, and determining a spark discharge energy control point when carrying out by controlling spark discharge energy according quantity of NO₂ or NOx to impressed electromotive force etc. [Claim 15]Where additional quantity of electricity required for flue gas treatment is added in an exhaust gas treater used for moving machines, such as a car, by discharge or energization, in order to give compatibility with an established dynamo, An exhaust gas processing system characterized by enabling it to exchange with a dynamo excel in heat resistance, is efficient and it was made not to have trouble in exchange of size or an attachment top exhaust gas treater. [Claim 16]By modularizing a process element for every function and constituting from series or parallel, those combination, etc. in an exhaust gas processing unit, in order to raise capacity and endurance, A composition method of a processing unit improving productivity, reliability, and conservativeness by leaps and bounds while raising capacity regulation and endurance. [Claim 17]A discharge element characterized by constituting from two or more discharge rays, enabling adjustment of the length of a discharge ray, or making thickness switchable in a discharge insulated wire, and enabling it to change a discharge characteristic freely appropriately. [Claim 18]In a device which disassembles particulate matter, a catalyst with a sulfur oxide, a sulfur oxide supported beforehand, etc. in fuel simultaneously with generation of NO₂ by discharge, without using at all, An exhaust gas processing unit carrying out addition adjustment of oxygen and hydrocarbon etc. if needed, and removing particulate matter thoroughly. [Claim 19]An exhaust gas processing unit characterized by adopting heat insulation structure in order to utilize effectively heat which generated disassembly of harmful gas or particulate matter, generation, and removal within a device in order to carry out certainly and in energy saving, safety and in an exhaust gas treater. [Claim 20]An exhaust gas processing unit using a discharge insulated wire characterized by making reliability and cost of improvement in throughput, or processing improve by leaps and bounds by combining adjustment and electric spark discharge energy adjustment of a discharge ray by a discharge ray of claim 17, and performing organic adjustment.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]The exhaust gas processing unit which promotes decomposition, the chemical reaction, etc. of the hazardous chemical substances in the exhaust gas discharged from the boiler containing NO_x, particulate matter, hydrocarbon, etc., an engine, etc. is begun, and it is concerned with a chemical plant, environmental *****, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]Even if it sees globally NO_x in conventional emission gas, and the treatment technique of particles, the art which can carry out decomposition treatment of all the toxic substances cheaply and effectively has not been established yet. Although the denitrification art which used ammonia as processing of fixed machines, such as a boiler and an engine generator, as removal art of NO_x is established, it is not used for moving machines, such as a car, from the standpoint on safe. Although measures are taken by NO_x removal of the diesel rolling stock in engine high pressure jet, the shape of the combustion chamber, etc., satisfactory art is not established only by it. NO₂ is generated for NO_x in exhaust gas using precious metal catalysts, such as platinum and palladium, although there is a device which decomposes particles with the catalyst of a post process, a NO_x reducing effect is as low as about 15%, and ** and a still full-scale processing unit are not established. Although there are some which used the three-way catalyst for the subject about the precious metals, expensive and full-scale utilization is not carried out. In this case, the platinum used for a catalyst is the requisite for utilization of the spread of low sulfur fuel by the fall of the catalyst function under the influence of sulfur in fuel. on the other hand, although the art which carries out low-temperature decomposition removal with the precious metals, such as platinum, is established as removal art of particulate matter by the oxidative degradation by the above-mentioned NO₂, since the price is expensive, full-scale spread has not been performed. Although the method of processing by the combustion after adsorption and adsorption with the filter made from the present ceramics

is put in practical use, and there is a method using a mutual processing system in batch processing or two or more processing systems, it is the actual condition to have checked full-scale spread by an expensive point, the badness of user-friendliness, etc. The device which can regenerate what all the present processing units are fixed, follow at operational status, and can process, and a throughput drop in real time is not realized to the ingredient of the toxic substance in exhaust gas changing with operation conditions a lot, as for a diesel engine.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Without being influenced by sulfur in fuel, etc., NO should decompose NO_x in emission gas thoroughly using discharge, and establish the art which generates NO₂ required to oxidize particles at about 300 °C low temperature in real time. Use for an oxidizer ozone and active oxygen which are simultaneously generated in NO₂ generated by plasma, and oxygen environment, and establish the art which

disassembles particulate matter thoroughly at around 300 °C low temperature without using no catalyst using a cheap catalyst. °C Establish the art which follows an engine operation condition and can be processed in real time. Establish the art of attaining plasma to °C with the composition which was cheap and was moreover excellent in endurance. °C Accompany, have a device which generates ammonia on its own account, and build to make it function to processing of NO_x etc. effectively. °C Build to a system an established dynamo and the efficient dynamo excellent in the heat resistance which gave compatibility, covering additional electric capacity, when processing exhaust gas by discharge or energization.

Hitoshi [0004]

[Means for Solving the Problem]°C NO decomposes NO_x in emission gas thoroughly using discharge, without being influenced by sulfur in fuel, etc., as a means performed as solution of establishing art which generates NO₂ required at about 300 °C low temperature to oxidize particles in real time without being probably influenced by sulfur in fuel, NO₂ generation is performed without using platinum for a catalyst. That is, it is using barrier discharge etc. In order to make as low as possible voltage impressed to inter-electrode as the concrete example, Cover by an envelope of a thin insulator which made one side of an electrode a long line, band-like, rod form, tabular, etc., and was excellent in malleability, such as ceramics and heat-resistant silicone, unite another electrode with shape of an insulating core wire, respectively, and it is made open wire, If make an insulating core wire meet, carry out adhesion arrangement at parallel, a right angle, a spiral, mesh texture, or zigzag shape, it is made to generate ozone evolution and barrier discharge effectively, alternating current high voltage is applied to inter-electrode and voltage and frequency are changed, NO in emission gas which has remaining oxygen falls, and if a certain voltage is reached, it will become zero as voltage is increased. On the other hand, although NO₂ is small (1/10 or less) compared with NO at first, it increases gradually, if NO shows a peak value in the

range of zero and increases voltage further, will decrease gradually and will serve as zero soon. At this time, NO_x is lost thoroughly. In this case, a range in which NO and NO_x disappear thoroughly becomes large, so that an oxygen density and concentration of hydrocarbon are high. That is, processing which energy of NO_x decomposition could be made small and stabilized is attained. An inverted trapezium curve with the long bottom can be obtained from V curve by control of an oxygen density or concentration of hydrocarbon. Flue gas treatment stable by having composition which controls such concentration in a flue gas treatment system becomes possible. NO becomes possible [dealing in the characteristic which changes NO₂ to an increase and increases it from zero] on a certain voltage to which voltage is made to increase furthermore. This phenomenon can be applied and NO can control a range from a peak value to zero for NO₂ in an instant by slight change of voltage in the range of zero, Engine operation is followed and NO₂ required to convert into CO₂ can be generated in real time according to quantity of particulate matter. As for this control, it is needless to say for it to be possible in a small field of spark discharge energy and a high field. It is necessary to set up capacity of a discharge element and an electric power unit which, of course, fitted an engine size and an operation condition, and a device required for control. If barrier discharge of this example is used, it has the feature which is a discharge element 80cm thing and can also process power consumption few with 20W from 10 on voltage of comparatively low 18 kHz and about 6.5 kv. A result which in the case of a spiral discharge ray it winds as shown in Table 1, and an around 10 mm-pitch thing excels [in the case of] in decomposition efficiency most is obtained. Although it is about establishing art which uses for an oxidizer ozone and active oxygen which are simultaneously generated in NO₂ generated by ****, and oxygen environment, and disassembles particulate matter thoroughly using a cheap catalyst at around 300 ** low temperature, ** Since quantity of described NO₂ or ozone (not less than 400 ** active oxygen) is freely controllable in voltage, frequency, and a waveform (a pulse is included), Particulate matter can be thoroughly disassembled without making vanadium, an oxide and zeolite of molybdenum, and alumina into a catalyst and using most precious metals at a low temperature of around 300 **. It also becomes possible by control of a generated amount of NO₂ to disassemble particulate matter without a catalyst with sulfur oxides, such as sulfuric acid made in oxidation of sulfur in nitric acid which reacted to generated NO₂ and water in gas, and was made, or fuel, etc. ** About establishing art which follows an engine operation condition and can be processed in real time. ** Using NO₂ generation control art in described NO zero condition, follow an engine operation condition, calculate quantity of particulate matter from a sensor or an operating characteristic, and generate the required amount of NO₂ in an instant, . particulate matter sensor which can disassemble particulate matter thoroughly is arranged in an entrance part

of a processing unit, sensing is carried out to real time, and the information is inputted into a controller. arranging NOx or NO sensor before and behind a channel of a treater on the other hand -- concentration after treater passage -- an increasing state -- or a decreasing state, [grasp and] The amount required for perfect decomposition of particulate matter by NOx after processing and concentration of NO of NO₂ is calculated, a pressure value corresponding to a required amount of energy is decided, voltage is controlled in real time, and NOx and particulate matter are removed thoroughly. Although it is establishing art of attaining **** to ** with cheap composition, becoming a big element of cost with an emission gas processing system of this invention describes a discharge element, a low temperature catalyst, and 3 outline matter of a control device. First, although it is a discharge element, which spiral discharge ray is allotted to the surroundings of a long and slender discharge core wire, it has an easy structure, and a cheap thing which could manufacture in large quantities easily and was excellent in art which makes an optical fiber and an electric wire also in reliability can be manufactured. Next, as ** also described a catalyst, without using no precious metals fundamentally, Since small at mass percent or a prospect realizable in about 0.2% of quantity is acquired, and alumina, zeolite, etc. are made to live together in an oxide of comparatively cheap vanadium or molybdenum and it constitutes in it even if it uses, compared with an ordinary precious-metals subject's catalyst, it is dramatically cheap, and can collect. Since NO decomposition and NO₂ generation being comparatively performed with small power and control can also be performed with easy art, such as voltage and frequency, a power supply and a control section can be cheaply summarized using the latest electronic art.

** Accompany, have a device which generates ammonia on its own account, and it has the hydrogen supply system generated with N₂ gas, a fuel cell, etc. in the air about building so that it may be made to function to processing of NOx etc. effectively in a moving machine, It becomes possible to generate ammonia using discharging elements and to detoxicate N₂ and hydrogen with NOx treatment technique currently performed with a fixed vessel.

** A low starting torque which building to a system an established dynamo and an efficient dynamo excellent in heat resistance which gave compatibility, covering additional electric capacity when processing exhaust gas by discharge or energization, therefore an artificer devised, more than efficient (95%) and most coil ends -- it becomes realizable, using ceramics, such as alumina, for an insulating part of covering of slot insulation which can raise ordinary 250 ** for service temperature with a dynamo of zero even to 500 degrees, or a coil, and giving compatibility with an established dynamo.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the example of this embodiment of the invention is explained with reference to drawings. Drawing 1 A and drawing 1 B are exhaust gas processing units in which this invention and an ordinary example are shown, respectively. The treating part is roughly divided into two, and the feature of the structure of this invention

carries out processing by barrier discharge in a previous process, and has the composition of processing according to a catalyst by a post process. Barrier discharge sticks the naked discharge ray 3 to the long and slender singular number or two or more insulating core wires 2 on the surface of an insulator, and like the example of the shape of a spiral, or a figure, it constitutes it so that it may knit to blanket-like and discharge may spread space uniformly. It is connected to the ground 4 and the end of the discharge ray 3 makes a discharge ray generate barrier discharge efficiently by the high frequency high tension etc. which were made from the control power supply 11 which built in the high frequency high-voltage transformer assembly between insulating core wires. Of course, the high frequency high voltage power supply used for this may make a sine wave pulse form, may make voltage the same in power, and may increase voltage. The sensor 10 is an example of - which detects an engine operating state and detects particulate matter and NO_x directly, and another means (un-illustrating), such as engine number of rotations, may perform it. It has found out that NO_x especially NO, and NO₂ which are discharged from an engine etc. can be decomposed thoroughly, or NO can be decomposed thoroughly, and it can change into the state of only NO₂ by changing voltage, frequency, and a waveform, or that quantity can be controlled by this discharge section. Although explained in detail later at drawing 3, For example, it is what can realize the characteristic that NO₂ can be changed a lot by the slight change of potential, with very slight electric energy, And it is an epoch-making thing which can manufacture securing reliability with the production technology of the electric wire in which the structure of a discharge ray is very simple, or an optical fiber, and can also realize cost very at a low price. NO₂ detects a complement by the sensor 10, although the particulate matter of a post process is oxidized, and he is trying to make it generate it by the gas of an oxidizing quality in this invention. It is the actual condition that this point does not have a control function at all by ordinary apparatus. That is, the discharge section of this invention is an epoch-making thing which can follow efficiently the decomposition of NO_x and the generation of NO₂ which suited the situation in real time while grasping an engine situation exactly. Since drawing 1 B ordinary apparatus is generating NO₂ for the catalyst, using platinum of the precious metals in large quantities, it is very expensive, and it has a fault to which a function moreover falls under the influence of sulfur in fuel. Next, the catalyst treating part of a post process is explained. In this portion, the catalyst which can moreover mainly disassemble particulate matter at about 300 ** low temperature thoroughly is used. For example, the vanadium oxide 5 and the molybdenum oxide 6 tend to be begun, NO₂ tends to be effectively used using comparatively cheap catalysts, such as alumina or the zeolite 7, and it is going to decompose thoroughly. These catalysts are realized without using most precious metals. The penetrable good septum to which 1 holds the frame of apparatus and 8 holds a catalyst is shown. The ordinary exhaust air processing machine of drawing 1 B is explained. In the previous process, NO in NO_x tends

to be oxidized to NO_2 using a lot of the platinum 5a and the palladium 6a, or alumina 7a, and it is going to carry out oxidation detoxication of the particulate matter with the catalyst of a post process, since the precious metals are used, it becomes expensive, and it has become a factor which checks spread dramatically. As opposed to engine operation, can follow this catalyst method, and it cannot be processed to the generation state of particle state, but it is in a situation without the management to influence and degradation of sulfur in fuel. NO cannot be removed thoroughly, either but it has been the actual condition that 85% is emitted from the outlet. It is called a still incomplete processing machine and is in the situation which is not an overstatement. Using the precious-metals subject's catalyst also about the post process, it is processing using the platinum 5b, the palladium 6b, and the alumina 7b. The penetrable good septum to which 1a holds the frame of apparatus and 8a holds a catalyst is shown.

[0006]Drawing 2 A to F is explained. Here, the example of the structure of the discharge ray which is a base part article of this invention is shown, and drawing 2 A and drawing 2 B are made of the insulator 2a which was able to be done with a thin and strong material excellent in the malleability of the core wire 22a which constitutes a long and slender insulating core wire, the ceramics which have covered the envelope, heat-resistant silicone rubber, etc. The electrode is formed with 0.3 mm and the thin nakedness discharge ray 3a from 0.2 mm in diameter by which adhesion arrangement was carried out almost in parallel with this insulating core wire. 17a is used for electric isolation in case an insulator draws out a nakedness discharge ray to the apparatus exterior. The reliable production technology of an electric wire or an optical fiber can be used, and a cheap and highly efficient discharge ray can be made from this easy structure. The thing which has good efficiency and which moreover excelled [material / which mixed zircon with alumina / which was very much excellent in malleability] in insulation is also possible. Drawing 2 C and drawing 2 D show the example which has arranged arrangement of the discharge ray 3b spirally to insulating core wire 2b and 22b. If various spiral pitches are changed, the NO_x decomposition characteristic will change a lot and manufacture of a thing suitable for engine exhaust gas disassembly of it will be attained. The thing of the difference in twice is also made in energy consumption. 17b is an insulator. next, drawing 2 E -- it drawing 2 F attaches and explains. The example which constructed the shape of the discharge ray 3c to mesh texture, and has been arranged to tubed to the insulating core wires 2c and 22c is shown. It is also possible to make a discharge ray strong, to give endurance or to knit with ceramic lines, such as alumina other than a conductor (for example, glass), by using tubed, a catalyst can be supported to these ceramics and the efficiency of exhaust gas decomposition, such as generating ozone and active oxygen more effectively or becoming possible to also carry out decomposition treatment also of NO_2 generation, simultaneously the particulate matter at once, can also be gathered. If various pitches of a spiral discharge ray are changed, the NO_x decomposition characteristic will change a lot and manufacture of a thing suitable for

engine exhaust gas disassembly of it will be attained. Degradation of a discharge ray is prevented and an example which considers being used under severe conditions and has the feature preeminent for endurance is shown. 17c is an insulator. It is also possible for it to be parallel, or to cross, to combine two or more discharge rays, or to coil around the same insulating core wire the discharge ray with which two or more pitches differ, and to connect the pole of an end, or to separate, and to give a different discharge characteristic to one discharge ray, or to improve endurance several times.

[0007]Drawing 3 is a figure showing an example of the characteristic to change of the AC supply voltage in NO_x decomposition of the spiral discharge ray of this invention, and the situation of change of NO_x, NO, and NO₂ understands it by the change of potential. NO decreases rapidly according to a power surge, and disappears thoroughly at 6 kV, a zero state pokes it to 7 or 5 kV, and if voltage is increased further, it increases concentration gradually. In the situation of zero, thoroughly, NO_x will be in the state of only NO₂ and NO will change between zero from 130 ppm steeply in the shape of a V character among 6.5 to 7.5 kV. Therefore, a possibility that perfect processing of NO and disassembly of particulate matter can be processed using this characteristic without taking out residual NO_x is shown, and a harmful exhaust gas can be thoroughly detoxicated in real time according to the burning state of an engine, a boiler, etc. Adjustment of an ordinary treater was not completed at all, but even if optimal characteristics are acquired, it is finished with the concentration change of the toxic substance in the exhaust gas accompanying the operation condition which changes a lot as some conditions, without the ability to follow at all. There is no solution in characteristic degradation in use, and it is in the situation of a dismay.

[0008]Drawing 4 A is real time electrically about particulate matter, and it is provided with the sensing function which can be processed, always supervising the processing futility in two or more adsorption faces of the filter 60 made from ceramics moreover. The situation of adhesion of the particulate matter of a carbon system is caught by change of electrical resistance to the Lord between the electrode versions 61 provided in the both-ends side of the filter 60 made from ceramics, if it becomes below a value with the resistance, it will energize and particulate matter will be oxidized. The very low voltage of severalV is enough as the power supply used for energization, and the power supply of a storage battery or a dynamo is enough by car. processing of this particulate matter -- structure -- it is easy, and it can process in real time, is cheap also in price, and is an epoch-making thing which can build the system which was excellent in endurance. If what was constituted from a low temperature catalyst, for example, alumina, gallium oxide, tin, indium for NO_x decomposition, etc. in this filter made from ceramics is supported, only this process can process the toxic substance of exhaust gas. Next, although it is a catalyst treating part like Takumi Nakama, Constitute from a catalyst for NO_x processing and it comprises the alumina 5c, the gallium oxide 6c, tin, the indium 7c, etc., It supplies from the nozzle 31,

generating a complement to the processing which used a plasma technic and high voltage composition art for the device exterior or an inside for the ammonia production device 30. Thus, it is also possible to form the denitrification system established also technically now. Supply of material becomes unnecessary, if hydrogen is built with electrolysis etc. from the water from cooling water, such as an engine, etc. and nitrogen is supplied from the inside of the air, although hydrogen and nitrogen are required for ammonia generation. Next, the final process of this figure is what was provided in order to carry out residual NOx processing in an electrodischarge treatment part, and may utilize a part for the above-mentioned ammonia generation. 2 d is an insulating core wire and 3 d is a discharge ray and 11a high-tension generating control section. 1b shows a frame. It is for installing 70 and 71 in the suitable position before and behind processing of the NOx treating part of a final process by NOx or NO₂ sensor, carrying out sensing of the NOx processing situation of a discharge section, adjusting voltage and frequency required for NOx removal, and controlling electric energy. Drawing 6 explains the method of control. Drawing 4 B is a figure showing an example of the treating part of the electric particulate matter of drawing 4 A, and the resistance accompanying the particulate matter adhesion between the electrodes 61a provided in the both ends of the filter 60a made from ceramics is processed by the sensor detection control section 50, A signal is sent to an incineration processing control part, and it processes inter-electrode [of particle state processing / required]. Opening and closing 54 and 54a with the signal wire 53 by a switch part, they provide the cheap and highly efficient particulate matter processing unit which loses the nonuniformity according particulate matter to the place of a filter, and has a self-help function. 40a is a power supply terminal.

[0009]Drawing 5 explains the example of the situation where decomposition of NOx changes with the oxygen densities in gas remarkably, when decomposing a diesel exhaust gas in high pressure discharge. The decomposition generation characteristic of voltage-NOx at the time of 10% of the oxygen density in exhaust gas (NO and NO₂) is shown, NO decomposes in connection with a power surge at the beginning, and drawing 5 A becomes the minimum near voltage 6.5kv, and increases gradually by more than it. On the other hand, NO₂ shows the situation where increase in inverse proportion to reduction in NO, and it hardly changes from near 6 - 6.5kv. Drawing 5 B shows the decomposition generation characteristic of voltage-NOx (NO and NO₂) in the case of 15% of an oxygen density, and exchanges for NO carrying out decomposition disappearance even near voltage 5.5kv, and NO₂ increases it rapidly. NO disappears gradually to 5.5kv - 6.5kv, and is set to 0, and the state of 0 continues to 7.5kv, and by more than it, it increases as generation starts again and voltage increases. although NO₂ increases slightly between 5.5 - 6.5kv on the other hand -- the Takahara state -- ***** -- after being, a peak is reached, and after 6.5kv, after it changes to decreasing and near 7kv shows the minimal value, it changes to increasing. 7.

Change to decreasing again according to the increase in NO bordering on 5kv. Drawing 5 C shows the decomposition generation characteristic of voltage-NOx (NO and NO₂) when an oxygen density increases further with 18%, NO and NO₂ disappear greatly, and a V curve comes to appear notably. To disappear thoroughly becomes possible from voltage 6.5 between 7kv. The range of the complete extinction of NO is also large with 5.7 to 7.5kv. If this characteristic is used, it will become possible to extinguish NOx thoroughly. In that case, since the oxygen density in the emission gas from a diesel engine is about 16%, by forming oxyecoa supply equipment into the system of the exterior or a treater, construction of a means effective in NOx reduction of it is attained. Drawing 5 D shows the decomposition generation characteristic of voltage-NOx (NO and NO₂) in the case of 21% of an oxygen density, and the NOx reduction characteristic changes still more notably from 18% of the oxygen density. Thus, it becomes possible by changing the oxygen density in exhaust gas to control reduction of NOx easily. If an oxygen density is increased further or the thing changed into the state of active oxygen or ozone is supplied, while a reaction becomes remarkable much more and the characteristic can be controlled greatly, an energy saving effect also becomes possible and removal of NOx can be attained with very slight energy. [0010] Drawing 6 is an explanatory view about the method of controlling for grasping the processing situation of a NOx processing unit and deciding energy required for processing of NOx. Arrange a sensor in the suitable position of the discharging-elements order channel of a NOx treating part, and the processing situation of NOx is grasped, That is, the downward tendency of NOx and an upward tendency is caught by these two sensors, for example, in the case of a decreasing state, energy is increased more from an A point like a B point, while changing like D point to C point, energy can be lowered, control can be ensured and NOx can be removed thoroughly. Of course, it carries out by making it tie up with the oxygen density adjustment in a system if needed. [0011] Drawing 7 shows the example about a new structure of an insulating discharge ray. Drawing 7 A coils spirally two discharge rays, 3d and 3e, which were isolated and have been arranged in parallel, and constitutes the insulating discharge ray. When it becomes dirty by the conductive substance of the nitrogen which between two lines produced in particulate matter or discharge, a sulfur oxide, etc. and electric insulation falls with moisture etc., the electrical resistance between 2 lines becomes small, and discharging performance falls remarkably. This is because it will be in the state whether to have covered with the conductor of one the insulation surface of the insulator 2d which was able to be done with the alumina etc. which were made in basicity-proof [heat-resistant] and discharge stops arising. In order to prevent this, voltage is applied and energized between two discharge rays, and it enables it to purify by making it destroy by fire and evaporate by heat or discharge. It is usable also as a dirt sensor in this. 22 d is a conductor of an insulating core wire. 17d and 17e are the insulators of the interference part of a discharge ray. Drawing 7 B shows the side section of the insulating discharge ray of drawing 7 A. Drawing 7 C shows the example of the

insulating discharge ray which put side by side two or more discharge rays 3f, 3g, and 3h, and was coiled spirally, and comprises the core wire conductor 22e, the insulator 2e, and the interference insulators 17f, 17g, and 17h. This kind of discharge insulated wire differs [size / of a discharge ray / disposing pitch] in discharging performance remarkably. The result with the thing of a 10-mm pitch most sufficient [a discharge characteristic] has come out in the example with a diameter of a discharge ray of 0.3 mm with the outer diameter of 2 mm of the insulator. As shown in Table 1, a discharge characteristic changes with a pitch or length a lot, and changes to 1/2 or less. A discharge characteristic is changeable by change of the length by the combination and tap of a discharge ray using this phenomenon. For example, when changing a pitch, two or more discharge rays are coiled, a pitch can be changed in those connection and combination, or it can be made a like pole, can be used selectively, and a discharge characteristic can be changed. Although the above-mentioned is describing changing supply energy with a single discharge ray, and changing a discharge characteristic, if it combines with two or more of these discharge rays, the width of control can be given and, of course, a more powerful emission gas processing machine can be realized. [Table 1]

放電によるNOからNO₂への変換率

| ピッチ (mm) | 長さL=250 (mm) 電力P=9W | L=500 P=18 | L=750 P=27 | L=1000 P=36 |
|-------------|---------------------------|---------------|---------------|----------------|
| 1 | 37 (%) | 44 | 47 | 51 |
| 5 | 40 | 65 | 60 | 53 |
| 10 | 48 | 84 | 64 | 58 |
| 20 | 51 | 78 | 63 | 46 |

Drawing 7 D is related with the structure of the insulator of an insulating core wire, and shows the section. The example which is what buried the crevice, was constituted, it was thinner, was good as for insulation, and comprised other insulating materials in the thing which the product made from ceramics made reticulated at that etc. which carried out 22 f of core wire conductors, and in which 2f and 2-f 2g carried out alumite treatment with the insulator, and this is shown. Drawing 7 E uses material Nichrome wire 22g of heat-resistant high intensity, etc. for an insulating core wire, and after covering with the aluminum material 2h to the envelope and lengthening to a wire rod, it shows the cross section of the thin and highly efficient insulating core wire constituted from the outer insulators 2i, such as alumina, to the core wire which carried out alumite treatment. [0012]Drawing 8 is a graph which shows change of the characteristic when hydrocarbon is intermingled in exhaust gas. When 21% of the oxygen density and about 1000 ppm hydrocarbon which the oxygen density showed by drawing 5 D are intermingled, it is accepted that remarkable reduction of NOx stops appearing. This has suggested that NO₂ is stably generable. That is, when changing NO into NO₂ and carrying out oxidation removal of the particulate matter as an oxidizer, it can utilize effectively. By, of course controlling an oxygen density and the concentration of hydrocarbon organically, a more stable highly efficient processing machine is realizable.

Drawing 8 A and drawing 8 B show the NO_x processing characteristic at the time of being intermingled with 1000 ppm of hydrocarbon, 10% of an oxygen density, and 21%, respectively. In this case, as for this, although NO cannot remove thoroughly, it is needless to say for it to be able to remove by combining the art of above-mentioned drawing 5 in the final process of a treater. [0013]Drawing 9 so that the quantity of heat which generates particulate matter in the case of the ozone evolution by generation of heat and discharge at the time of carrying out energization incineration or a corona generation may be stopped in exhaust gas processing and it may not escape. The inside of a device is maintained as much as possible at an elevated temperature, and by using a thermal protection structure with ceramics with the device exterior, etc. shows the exhaust gas device in which the example carried out as [process / by small energy addition / a reaction or decomposition] was shown. A remaining-heat part is provided near the engine exhaust gas mouth, and promotion of a reaction and an energy saving effect are also aimed at by ***** kicking as much as possible in combustion temperature of 650 ** of particulate matter. The exhaust gas processing unit described above is a comparatively easy structure compared with the conventional device, has the epoch-making gassing art which follows an engine operation condition and can detoxicate the harmful exhaust gas made into the present difficult problem, and can utilize it for all the fields relevant to decomposition and the reaction of gas. The usefulness cannot be overemphasized. It can utilize to disassembly of the antipollution measure and chemical reaction promotion of a car, a boiler, an engine, etc., promotion of combustion, a toxic substance, etc. dramatically effectively. and the structure which could manufacture the discharge section with the manufacturing technique which the electric wire and the optical fiber followed, and was excellent in quality and productivity -- ozone in which it is easy and cost is also very cheap, and a corona generation machine can be provided. The energization incineration equipment which can process particulate matter by the low voltage is applicable to adsorption disassembly etc. of the substance which has an inflammability. If ammonia is generated on its own account and it takes in to a NO_x denitrification system, it is applicable not only to an installed type but portable apparatus, and if much art of this invention is concentrated, it is expectable as what gives a bright light to especially the measure against diesel exhaust gas.

[Effect of the Invention]The effect of this invention has a preeminent effect which solves difficult problems, such as performance, cost, and maintenance nature, at once as exhaust gas aftertreatment apparatus, such as a boiler, including a car. It is 1. when the main things are enumerated next. With the structure of an easy discharge ray, decompose NO_x (NO and NO₂) thoroughly, or, It is an epoch-making thing which can control NO freely by a zero state and can follow thoroughly the generated amount of NO₂ which carries out oxidative degradation of the particulate matter at disassembly of the dynamic particulate matter in exhaust gas. Under the present circumstances, the catalyst to be used oxidizes at the low temperature of 300 **, without hardly using the precious metals, is made into harmless

carbon dioxide, and can be discharged.

2. It is what adsorbs particulate matter at the filter made from ceramics, detects the necessary part of incineration according an adsorption face to a sensor by two or more electrodes, destroys by fire selectively and electrically with the power supply of the low voltage, makes particles carbon dioxide, and is detoxicated, structure -- it is easy, and excels in performance and the apparatus which was dramatically excellent in the maintenance nature which can be processed in real time on board can be realized. The exhaust gas processing unit which was [price] efficient and excellent in maintenance nature can be provided combining the denitrification plant which decomposed NO_x, or was provided with the independent ammonia producing apparatus, and was more excellent in the catalyst of the low price which hardly uses the precious metals.

Constitute from alumina of very simple and strong the shape of an electric wire entering [thin in insulating clothing moreover and reliable] zirconia, etc. in a discharge section, and to a discharge ray 3. Lead independent, ceramic line, etc., By forming further two or more discharge rays in the network structure, a discharge characteristic, and intensity and endurance are increased, a catalyst is supported on a ceramic line, and the epoch-making exhaust gas process element which gave efficient and a low price compound function as what gave the catalysis can be provided. ****

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]A: The section explanatory view of the exhaust gas processing unit which controls the concentration of NO_x using this invention high pressure discharge, and can follow dynamic changes, such as an engine, by the catalyst part of a post process.

B: The exhaust gas processing unit explanatory view in which the front and back stages of the common type used the catalyst of the precious metals etc.

[Drawing 2]A B : the explanatory view of the discharge section which has a discharge ray arranged in parallel with an insulating core wire

C D : the explanatory view of the discharge section which has a discharge ray spirally arranged to the insulating core wire

E the explanatory view of the discharge section which has a discharge ray which was looked like [mesh texture] and has been arranged to F:insulation core wire

[Drawing 3]The NO_x (NO, NO₂) reduction characteristic explanatory view of the spiral discharge section of this invention

[Drawing 4]A: The figure showing the example of the comprehensive exhaust gas processing unit which has a device which processes the particulate matter using low-voltage discharge of this invention.

B: The figure explaining the alternative and comprehensive function of the device which processes the particulate matter using low-voltage discharge of this invention

[Drawing 5]A: The NO_x reduction characteristic figure by 10% of oxygen density the discharge of o'clock in exhaust gas

B: The NO_x reduction characteristic figure by 15% of oxygen density the discharge of o'clock in exhaust gas

C: The NO_x reduction characteristic figure by 18% of oxygen density the discharge of o'clock in exhaust gas

D: The NO_x reduction characteristic figure by 21% of oxygen density the discharge of o'clock in exhaust gas

[Drawing 6]The explanatory view of the sensing method in the case of controlling reduction

of NOx

[Drawing 7]The structure explanatory view of a discharge ray

A: The explanatory view showing the example which combined two or more lines for maintaining the performance of a discharge ray

B: The sectional side elevation of drawing 7 A

C: The explanatory view of the example of how [to change the pitch in the case of changing a discharge characteristic]

D: The figure explaining the example of the discontinuous construction of an insulating core wire

E: The figure explaining other examples of the discontinuous construction of an insulating core wire

[Drawing 8]A: The NOx reduction characteristic figure by 10% of the oxygen density in exhaust gas, and C₂H₄ concentration discharge of o'clock of 1000 ppm

B: The NOx reduction characteristic figure by 21% of the oxygen density in exhaust gas, and C₂H₄ concentration discharge of o'clock of 1000 ppm

[Drawing 9]The explanatory view showing the example of the structure of an emission gas treater where it was made to make incubation, combustion, and a reaction perform effectively

[Description of Notations]

1, 1a, 1b, 1c : Frame

2, 2a, 2b, 2c, 2d : Insulating core wire

3, 3a, 3b, 3c, 3d : Discharge ray

4, 41: Ground

5, 5a, 5b, 5c, 6, 6a, 6b, 6c,7,7a, 7b, 7c : Catalyst

8, 8a, 8b, 8c: Isolation wall

10: Sensor

11 11a: High frequency high voltage power supply

11b : low voltage power supply

12 : induction-heating power supply

15 : induction heating coil

16 : magnetic body

17a, 17b, 17c: Insulator

18 18a : Heat insulator

22, 22b, 22c: Discharge ray

30: Ammonia production device

31: Nozzle

40 40a: Power supply terminal

50: Sensor-control machine

51: Switch-off substitute controller

52: Association line

53: Signal wire

54 54a: Switch

60 60b: The filter made from ceramics

61 61b: Electrode plate

70, 71: NOx sensor

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-357119
(P2002-357119A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|------------------------------------|-------|---------------|-------------------------|
| F 0 1 N 3/08 | | F 0 1 N 3/08 | C 3 G 0 9 0 |
| B 0 1 D 46/42 | | B 0 1 D 46/42 | B 3 G 0 9 1 |
| 53/34 | Z A B | B 0 1 J 19/08 | C 4 D 0 0 2 |
| 53/56 | | F 0 1 N 3/02 | 3 0 1 B 4 D 0 4 8 |
| 53/74 | | | 3 0 1 F 4 D 0 5 8 |
| 審査請求 有 請求項の数20 O L (全 16 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2002-20368(P2002-20368)

(22) 出願日 平成14年1月29日(2002. 1. 29)

(31) 優先権主張番号 特願2001-58135(P2001-58135)

(32) 優先日 平成13年3月2日(2001. 3. 2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 598160203

木下 幸雄

茨城県日立市みかの原町2丁目7番8号

(71) 出願人 501087401

三輪 恵

徳島県板野郡北島町鯛浜西ノ須68-24

(72) 発明者 木下幸雄

茨城県日立市みかの原町2-7-8

(72) 発明者 三輪 恵

徳島県板野郡北島町鯛浜西ノ須68-24

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放電現象などを用いた高効率排気ガス処理システム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】燃料中の硫黄などの影響を受けずに、排出ガス中の NO_x を放電を用い NO は完全に分解し、 300°C 程度の低温で微粒子を酸化させるのに必要な NO_2 をリアルタイムに生成する。 NO_2 および酸素雰囲気中で同時に発生するオゾンや活性酸素を酸化剤に用いて粒子状物質を 300°C 前後の低温で安価な触媒を用いて完全に分解する。エンジンの運転状況に追従してリアルタイムに処理、安価で耐久性のある構成で達成する。

【解決手段】燃料中の硫黄などの影響を受けずに、排出ガス中の NO_x を裸放電線にて NO は完全に分解し、 300°C 程度の低温で微粒子を酸化させるのに必要な NO_2 をリアルタイムに生成して、エンジンの運転状況に応じて処理する。放電により生成した NO_2 および酸素雰囲気中で同時に発生するオゾンや活性酸素を酸化剤に用いて粒子状物質を 300°C 前後の低温で安価な触媒を用いて完全に分解する。

図.1A

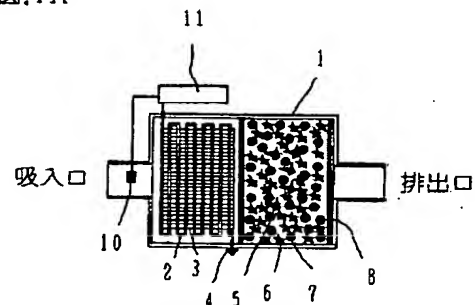
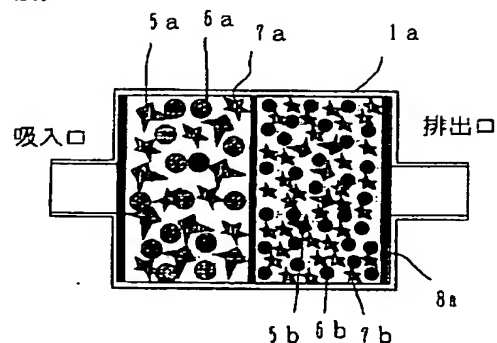


図.1B



【特許請求の範囲】

【請求項1】電極間に印加する電圧をできるだけ低くするため、電極の一方を長い線状、帯状、棒状または板状などにして絶縁体の外皮で覆い、もう一方の電極をそれぞれの形状にあわせて裸線にして、絶縁芯線に沿わせて平行、直角、螺旋、網状あるいはジグザグ状などに密着配置してオゾンやバリア放電を効果的に発生させるようにし、NOを効果的に分解し、特に酸素雰囲気中ではこれをNO₂に効率的に転換させるように波形（パルス状波形を含む）、高周波電圧や周波数を変化させて必要な量をうるようにしたことを特徴とする放電発生装置。

【請求項2】請求項1で説明した放電発生装置などにおいて、酸素雰囲気においても波形（パルス状波形を含む）、高周波電圧および周波数を適当にかえることにより、NOおよびNO₂などのNO_xを完全に分解除去するようにしたことを特徴とする放電発生装置。

【請求項3】請求項1で説明した放電発生装置などにおいて、NOを完全に除去した上、NO₂を高周波電圧や周波数などを変えてNO₂を分解や反応に必要な量だけ発生させ、制御できるようにしたことを特徴とする放電発生装置。

【請求項4】請求項1から3を用いて、粒子状物質を含むディーゼル排気ガスなどの処理に次工程で触媒と組み合わせ、排気ガスの状況に応じてNOやNO₂の除去、あるいは粒子状物質処理に必要なNO₂の生成などNO_xの量や成分をコントロールし、粒子状物質を触媒を用いて300℃前後の低温にて除去するようにしたことを特徴とする排気ガスなどの処理装置。

【請求項5】請求項4において、触媒に白金やパラジウムなどの貴金属をほとんど用いずに酸化バナジウム、酸化モリブデン、アルミナおよびゼオライトなどを用いて構成することにより、省エネルギーや省資源を徹底し簡単に安価な構成で必要な機能を達成するようにしたことを特徴とする排気ガスなどの処理装置。

【請求項6】粒子状物質を透過性セラミックス製フィルターなどに吸着させて、吸着面に配した単数または複数の電極対に分けておき、常時または間欠的に粒子状物質の付着状況を電極間の抵抗値などで感知して、処理に必要な電極間を選択的に処理して、場所による処理無駄ができないように網羅的に性能向上と機能維持を可能にしたことを特徴とする排気ガス中などの粒子状物質処理装置。

【請求項7】請求項1の絶縁芯線のセラミックスなどの絶縁物や請求項6のセラミックス製フィルターにバナジウムやモリブデン酸化物などの粒子状物質酸化触媒やアルミナ、酸化ガリウムに担持した金属すずやインジウムなどの還元触媒にてNO_x分解やNO₂の生成と粒子状物質の分解を同時に行わせるようにして、効率の向上や資材の節約など構造構成をより簡潔にしてコンパクトで、低価格高性能を特徴とする排出ガスなどの処理装

置。

【請求項8】請求項1から3のバリア放電などを用いたNO_x処理装置と請求項6とを組み合わせることにより、貴金属などの触媒を一切用いなくても完全に処理でき、しかも簡単な構成にて低価格を実現できるなど、排気ガスの成分に応じて効率的に追従処理を可能にしたことを特徴とする排出ガスなどの処理装置。

【請求項9】アンモニアの高圧反応装置やプラズマ合成装置を機器に保有し、放電などで空気中の窒素と水を電気分解などで生成した水素とでアンモニアを必要なだけ生成し、それを用いてNO_xの分解を安全かつ効率的に行わせるようにしたことを特徴とする排出ガスなどの処理装置。

【請求項10】放電線を網状、筒状および布状にした物において、組線の一部にアルミナやガラスなどの線にて構成することによって、強度や耐久性、さらにこれらの線に触媒を担持して放電と触媒処理を同時に同じ位置にて可能にした放電線の構造を持つことを特徴とする排出ガスなどの処理装置。

【請求項11】絶縁芯線の絶縁にアルミナなどの耐熱材を外皮に用い、放電線を網状、筒状および布状にした物において、複数の放電線が電氣的に接触しないように配置し、これら放電線間に直流か交流の適切な電位を持たせるようにしておき、この線間に導電性の物質例えば電解液や炭素系粒子状物質にて覆われた場合に電流が流れ、焼却や乾燥を起こさせるようにしたことを特徴とする放電素子の構造。

【請求項12】請求項2においてNOおよびNO₂などのNO_xを完全に分解除去するようにした放電発生装置において、システム内に酸素の供給や調節可能な装置を設け、ガス中の分解するNO_xの量に応じて酸素濃度を変えることが出来るようにして、NO_xを省エネ的、安定的に分解除去するようにしたことを特徴とする排気ガスなどの分解装置。

【請求項13】請求項3においてNOおよびNO₂などのNO_xを完全に分解及び生成するようにした放電発生装置において、システム内に炭化水素ガスの供給や調節可能な装置を設け、ガス中の分解する粒子状物質の量に応じて炭化水素の濃度を変えることが出来るようにし、NO_xや粒子状物質を省エネ的、安定的にNOの分解、NO₂の生成及び粒子状物質を分解除去するようにしたことを特徴とする排気ガスなどの分解装置。

【請求項14】請求項1～5、請求項9～9及び請求項12～13において、NO₂やNO_xの量を印加電圧などによる放電エネルギーを制御して行う場合に処理前後のNO_xやNO₂濃度を検知して定常や増減の変化状況を把握して放電エネルギー制御ポイントを決定するようにしたことを特徴とするNO_x分解装置。

【請求項15】放電や通電にて自動車など移動機に用いる排気ガス処理器において、排ガス処理に必要な付加的

10

20

30

40

50

電氣量をプラスした状態にて、既設の発電機との互換性を持たせるため、耐熱性に優れた高効率でサイズや取り付け上排気ガス処理器の交換に支障の無いようにした発電機と共に交換できるようにしたことを特徴とする排気ガス処理システム。

【請求項16】排気ガス処理装置において、容量や耐久性を上げるため、機能ごとの処理エレメントをモジュール化して、直列又は並列、それらの組合せなどにて構成することにより、容量調節や耐久性を上げると同時に生産性、信頼性及び保守性を飛躍的に向上したことを特徴とした処理装置の構成方式。

【請求項17】放電絶縁線において、複数の放電線にて構成したり、放電線の長さを調整可能にしたり、太さを切り替え可能にして、放電特性を自由適切に切り替えできるようにしたことを特徴とする放電エレメント。

【請求項18】粒子状物質を分解する装置において、放電による NO_2 の生成と同時に燃料中の硫黄酸化物やあらかじめ担持しておいた硫黄酸化物などにて触媒を一切用いずに、必要に応じて酸素や炭化水素の付加調整などして完全に粒子状物質を除去するようにしたことを特徴とする排気ガス処理装置。

【請求項19】排気ガス処理器において、有害ガスや粒子状物質の分解、生成及び除去を安全、確実及び省エネ的に行うために、装置内で発生した熱を有効に活用するために、熱絶縁構造を採用したことを特徴とする排気ガス処理装置。

【請求項20】請求項17の放電線による調整と放電線の電氣的放電エネルギー調整とを組み合わせ、有機的調整を行うことにより処理能力の向上や処理の信頼性及びコストを飛躍的に向上するようにしたことを特徴とする放電絶縁線を用いた排気ガス処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 NO_x や粒子状物質および炭化水素などを含有するボイラーやエンジンなどから排出される排気ガス中などの有害化学物質の分解・化学反応などを促進する排気ガス処理装置をはじめ化学工場や環境機器等などにかかる。

【0002】

【従来の技術】従来の排出ガス中の NO_x や微粒子の処理技術は世界的にみても有害物質すべてを安価にしかも効果的に分解処理できる技術はまだ確立されていない。 NO_x の除去技術としてはボイラーやエンジン発電機などの定置機の処理としてアンモニアを用いた脱硝技術が確立されているが、自動車などの移動機には安全上の見地より使われていない。また、ディーゼル車の NO_x 除去にはエンジンの高圧噴射や燃焼室の形状などで対策が取られているが、それだけでは満足な技術は確立されていない。排気ガス中の NO_x を白金やパラジウムなどの貴金属触媒を用いて NO_2 を生成し、後工程の触媒で微

粒子を分解する装置があるが NO_x 低減効果は15%程度と低く、まだ本格的な処理装置は確立されていない。また、貴金属を主体に3元触媒を用いたものはあるが、高価で本格的な実用化はされていない。この場合、触媒に用いる白金は燃料中の硫黄の影響による触媒機能の低下で低硫黄燃料の普及が実用化の前提になっている。一方、粒子状物質の除去技術としては、前述の NO_2 による酸化分解に白金などの貴金属で低温分解除去する技術は確立されているが、価格が高価なため本格的な普及はできていない。現在セラミックス製フィルターにて吸着、吸着後燃焼にて処理する方法が実用化されているが、バッチ処理や複数処理系統にて交互処理システムを用いた方法があるが高価な点や使い勝手の悪さなどで本格的な普及を阻害しているのが実態となっている。ディーゼルエンジンは運転状況により、排気ガス中の有害物質の成分が大きく変化するのに対して、現在のすべての処理装置が固定的で運転状態に追従して処理できるものや処理能力低下をリアルタイムで再生処理できる装置は実現されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】燃料中の硫黄などの影響を受けずに、排出ガス中の NO_x を放電を用いて NO は完全に分解し、300℃程度の低温で微粒子を酸化させるのに必要な NO_2 をリアルタイムに生成する技術を確立すること。②①で生成した NO_2 および酸素雰囲気中で同時に発生するオゾンや活性酸素を酸化剤に用いて粒子状物質を300℃前後の低温で安価な触媒を用いるか、触媒を一切用いずに完全に分解する技術を確立すること。③エンジンの運転状況に追従してリアルタイムに処理できる技術を確立すること。④①から③を安価でしかも耐久性に優れた構成で達成する技術を確立すること。⑤アンモニアを自前で生成する装置を付随して持ち、 NO_x などの処理に効果的に機能させるように構築すること。⑥放電や通電にて排気ガスを処理する場合に付加的電気容量をカバーしながら既設の発電機と互換性を持たせた耐熱性に優れた高効率な発電機をシステムに構築すること。等

【0004】

【課題を解決するための手段】① 燃料中の硫黄などの影響を受けずに、排出ガス中の NO_x を放電を用いて NO は完全に分解し、300℃程度の低温で微粒子を酸化させるのに必要な NO_2 をリアルタイムに生成する技術を確立することの解決策として、まず燃料中の硫黄の影響を受けずに行う手段として NO_2 生成を触媒に白金を使用しないで行う。すなわち、バリア放電などを用いることである。その具体的な例として、電極間に印加する電圧をできるだけ低くするため、電極の一方を長い線状、帯状、棒状または板状などにしてセラミックスや耐熱シリコンなどの展性の優れた薄い絶縁体の外皮で覆い、もう一方の電極をそれぞれ絶縁芯線の形状にあわせ

て裸線にして、絶縁芯線に沿わせて平行、直角、螺旋、網状あるいはジグザグ状などに密着配置してオゾン発生やバリア放電を効果的に発生させるようにし、電極間に交流高電圧をかけ、電圧や周波数を変化させると、電圧を上げるに従い、残存酸素を有する排出ガス中のNOが低下し、ある電圧に達するとゼロになる。一方、NO₂は最初NOに比べわずか(1/10以下)であるが漸次増加し、NOがゼロの範囲でピーク値を示し、電圧をさらに上げると徐々に減少してやがてゼロとなる。この時点でNO_xは完全になくなる。この場合酸素濃度や炭化水素の濃度が高いほどNO及びNO_xの完全に消滅する範囲が広がる。即ちNO_x分解のエネルギーを小さく出来安定した処理が可能となる。酸素濃度や炭化水素の濃度の制御によりVカーブから底面の長い逆台形カーブを得ることが出来る。排ガス処理システムの中にこれらの濃度をコントロールする構成にすることにより安定した排ガス処理が可能となる。さらに電圧を増加させるとある電圧でNOはゼロから、NO₂とともに増加に転じ増加する特性をうる事が可能となる。この現象を応用してNOがゼロの範囲でNO₂を電圧の僅かの変化でピーク値からゼロまでの範囲を瞬時にコントロール可能で、エンジンなどの動作に追従して、粒子状物質の量に合わせてCO₂に転換するに必要なNO₂をリアルタイムに生成できる。この制御は放電エネルギーの小さい領域と高い領域で可能であることは勿論である。勿論エンジンの大きさや運転状況に適した放電エレメントや電源装置、制御に必要な装置の容量を設定する必要がある。この例のバリア放電を用いると、放電エレメント80cmのもので比較的低い18kHz、6.5kV程度の電圧で消費電力も10から20Wと少なく処理できる特徴を有している。なお螺旋状放電線の場合に表1のように巻きピッチ10mm前後のものが分解効率が最も優れている結果が得られている。

② ①で生成したNO₂および酸素雰囲気中で同時に発生するオゾンや活性酸素を酸化剤に用いて粒子状物質を300℃前後の低温で安価な触媒を用いて完全に分解する技術を確立することについてであるが、①で述べたNO₂やオゾン(400℃以上では活性酸素)の量を電圧、周波数および波形(パルスを含む)にて自由にコントロールできるので、バナジウムやモリブデンの酸化物およびゼオライトやアルミナを触媒にして300℃前後の低い温度で貴金属をほとんど用いないで粒子状物質を完全に分解することができる。また、生成したNO₂とガス中にある水と反応して出来た硝酸や燃料中の硫黄の酸化で出来た硫酸などの硫酸酸化物などで、触媒無しで粒子状物質を分解することもNO₂の生成量のコントロールで可能となる。

③ エンジンの運転状況に追従してリアルタイムに処理できる技術を確立することについては、①で述べたNOゼロ状態でのNO₂生成コントロール技術を用いて、エ

ンジンなどの運転状況に追従して必要なNO₂量を、粒子状物質の量をセンサーや運転特性より算定して瞬時に生成して、粒子状物質を完全に分解することができる。粒子状物質センサーを処理装置の入り口部に配置しておき、リアルタイムにセンシングし、制御器にその情報を入力しておく。一方処理器の流路の前後にNO_xかNOセンサーを配しておき、処理器通過後の濃度が増加状態かあるいは減少状態かを把握し、処理後のNO_x、NOの濃度とで粒子状物質の完全分解に必要なNO₂量を算定し、必要なエネルギー量に見合う電圧値を決め電圧をリアルタイムにコントロールしてNO_x及び粒子状物質を完全に除去する。

④ ①から③を安価な構成で達成する技術を確立することであるが、本発明の排出ガス処理システムでコストの大きな要素となるのは放電エレメント、低温触媒および制御装置の三大要素について述べる。まず、放電エレメントであるが、細長い放電芯線の周りに螺旋状などの放電線を配して簡単な構造になっており、光ファイバーや電線を作る技術で簡単に大量に製作でき、信頼性においても優れた安価なものを製作できる。次に触媒についても②で述べたように、基本的には貴金属を一切使わずに、使っても重量パーセントで僅か0.2%程度の量で実現できる見通しを得ており、比較的小電力でNO分解やNO₂生成ができること、制御も電圧や周波数など簡単な技術でできるので最近の電子技術を用いて安価に纏めうるものである。

⑤アンモニアを自前で生成する装置を付随して持ち、NO_xなどの処理に効果的に機能させるように構築することについては空気中のN₂ガスと燃料電池などで生成した水素供給装置を移動機に持ち、N₂と水素を放電素子を用いてアンモニアを生成して、定置器で行われているNO_x処理技術で無害化することが可能となる。

⑥放電や通電にて排気ガスを処理する場合に付加的電気容量をカバーしながら既設の発電機と互換性を持たせた耐熱性に優れた高効率な発電機をシステムに構築することについては発明者が考案した低起動トルク、高効率(95%)以上及びコイルエンド殆どゼロの発電機で使用温度を在来の250℃を500度にまで上げるスロット絶縁やコイルの被覆の絶縁部にアルミナなどのセラミックスを用いて既設の発電機との互換性を持たせながら実現可能となる。

【0005】

【実施の形態】以下、この発明の実施の形態の例を図面を参照して説明する。図1A、図1Bはそれぞれ本発明および在来の一例を示す排気ガス処理装置である。本発明の構造の特徴は大きく処理部が二つに分かれていて、

前工程にてバリア放電による処理をし、後工程で触媒により処理をする構成になっている。バリア放電は細長い単数または複数の絶縁芯線 2 に裸の放電線 3 を絶縁体の表面に密着して螺旋状や図の例のごとく布状に編んだりして放電が空間を満遍なく行き渡るように構成している。放電線 3 の端部はアース 4 に接続されていて、絶縁芯線との間に高周波高電圧発生装置を内蔵した電源制御部 11 にて作った高周波高電圧などで放電線にバリア放電を効率よく発生させるようになっている。これに用いる高周波高電圧電源は正弦波は勿論パルス状にして電圧を 10 パワー的に同じにして電圧を上げてよい。センサー 10 はエンジンの動作状態を検知するもので粒子状物質や NO_x を直接検知する一例で、エンジンの回転数など別の手段（不図示）で行ってもよい。この放電部にて、エンジンなどから排出される NO_x 特に NO や NO_2 を完全に分解したり、電圧、周波数および波形を変えることにより、 NO を完全に分解して、 NO_2 のみの状態にしたり、その量を制御できることを見出している。後で図 3 にて詳しく説明するが、たとえば僅かの電圧の変化で NO_2 を大きく変化できる特性を、非常に僅かな電氣的エネルギーで実現できるもので、しかも放電線の構造が非常にシンプルな電線や光ファイバーの製造技術で信頼性を確保しながら製造でき、コストも非常に安く実現できる画期的なものである。本発明では NO_2 は酸化性のガスで後工程の粒子状物質を酸化するのに必要な量をセンサー 10 にて検知して、発生させるようにしている。この点が在来の機器では何らコントロール機能を持っていないのが現状となっている。すなわち、本発明の放電部はエンジンの状況を的確に把握するとともに、その状況にあった NO_x の分解や NO_2 の生成を効率的にリアルタイムで追従できる画期的なものである。図 1 B 在来の機器は触媒に貴金属の白金を大量に使用して NO_2 を生成しているため非常に高価になっており、しかも燃料中の硫黄の影響で機能が低下する欠点を有している。次に後工程の触媒処理部について説明する。この部分では主に粒子状物質を完全に、しかも 300℃ 程度の低温で分解できる触媒を用いる。たとえば、酸化バナジウム 5 や酸化モリブデン 6 をはじめアルミナまたはゼオライト 7 などといった比較的安価な触媒を使って NO_2 を効果的に働かせて完全に分解しようとするものである。これらの触媒は貴金属をほとんど使用しないで実現している。1 は機器のフレーム、8 は触媒を保持する透過性のよい隔壁を示す。図 1 B の在来の排気処理機について説明する。前工程では大量の白金 5a やパラジウム 6 a やアルミナ 7 a を使用して NO_x 中の NO を NO_2 に酸化して後工程の触媒で粒子状物質を酸化無害化しようとするもので、貴金属を使っているため高価になり、普及を大いに阻害する要因となっている。この触媒方式はエンジンなどの動作に対して、たとえば粒子状の発生状況に追従して処理することができず、燃料中の硫黄の影響や

劣化に対する対処がまったくない状況にある。 NO も完全には除去できず、85% が排出口から放出されているのが実情となっている。まだ未完成的な処理機といって過言ではない状況にある。後工程についても貴金属主体の触媒をつかっていて白金 5 b、パラジウム 6 b、アルミナ 7 b を使って処理をおこなっている。1 a は機器のフレーム、8 a は触媒を保持する透過性のよい隔壁を示す。

【0006】図 2 A から F について説明する。ここでは、本発明の基幹部品である放電線の構造の例を示しており、図 2 A、図 2 B は細長い絶縁芯線を構成する芯線 22 a とその外皮を覆っているセラミックスや耐熱シリコンゴムなどの展性に優れた薄くて丈夫な材料などでできた絶縁体 2 a とからできている。この絶縁芯線にはほぼ平行に密着配置された直径 0.2mm から 0.3mm と細い裸放電線 3 a とで電極を形成している。17 a は絶縁体で裸放電線を機器外部に引き出すときの電氣的隔離に使われる。かかる簡単な構造で、電線や光ファイバーの信頼性の高い製造技術を利用でき、安価で高性能な放電線を作ることができる。アルミナにジルコンを混ぜた非常に展性の優れた材料にて、しかも絶縁性の優れた効率のよいものも可能となっている。図 2 C、図 2 D は放電線 3 b の配置を絶縁芯線 2 b、22 b に対して螺旋状に配置した例を示している。螺旋のピッチを種々変えると NO_x 分解特性が大きく変化し、エンジンなどの排気ガス分解に適したものを製作可能となる。消費エネルギー的に倍の違いのものもできる。17 b は絶縁体である。次に、図 2 E、図 2 F について説明する。放電線 3 c の形状を網状に組んで絶縁芯線 2 c、22 c に対して筒状に配置した例を示している。筒状にすることにより放電線を丈夫にして耐久性をもたせたり、導体以外のたとえばガラスやアルミナなどのセラミックス線と編むことも可能で、このセラミックスに触媒を担持して、オゾンや活性酸素をより効果的に発生させたり、 NO_2 生成と同時に粒子状物質をも一挙に分解処理することも可能となるなど排気ガス分解の効率をあげることもできる。螺旋状放電線のピッチを種々変えると NO_x 分解特性が大きく変化し、エンジンなどの排気ガス分解に適したものを製作可能となる。放電線の劣化を防ぎ、過酷条件下で使用されることを考え耐久性抜群の特徴を有する一例を示している。17 c は絶縁体である。また、複数本の放電線を平行または交差して組み合わせたり、同じ絶縁芯線に複数のピッチの異なる放電線を巻いて、端部の極を接続したり、切り離したりして、異なった放電特性を一本の放電線に持たせたり、耐久性を数倍に向上することも可能である。

【0007】図 3 は本発明の螺旋状放電線の NO_x 分解における交流印加電圧の変化に対する特性の一例を示す図で、電圧の変化により、 NO_x 、 NO および NO_2 の変化の状況がわかる。 NO は電圧上昇に従い急激に減少

し、6 kV で完全に消滅し、7.5 kV までゼロの状態がつつき、さらに電圧を上げると濃度を漸増していく。NO がゼロの状況では完全に NOx は NO₂ のみの状態になり、6.5 kV から 7.5 kV の間で 130 p p m からゼロの間を V 字状に急峻に変化する。したがってこの特性を利用して、NO の完全な処理や粒子状物質の分解を残存 NOx を出さずに処理できる可能性を示すもので、エンジンやボイラーなどの燃焼状況に合わせて、リアルタイムに完全に有害排気ガスを無害化できるものである。従来の処理器は調整が一切できず、ある条件では最適特性が得られても、大きく変化する運転状況に伴う排気ガス中の有害物質の濃度変化には全く追従できずに終わっている。また使用中の特性劣化には解決策がなく、お手上げの状況である。

【0008】図 4 A は粒子状物質を電気的にリアルタイムで、しかもセラミックス製フィルター 60 の複数の吸着面での処理無駄を常に監視しながら処理可能なセンシング機能を備えたものである。セラミックス製フィルター 60 の両端面に設けた電極版 61 の間の主に炭素系の粒子状物質の付着の状況を例えば電気抵抗の変化で捉え、その抵抗がある値以下になったら、通電して粒子状物質を酸化するようになっている。通電に用いる電源は数 V の非常に低い電圧で十分で、自動車などでは蓄電池やダイナモの電源で十分なものである。この粒子状物質の処理は構造簡単でリアルタイムで処理でき、価格的にも安く、耐久性の優れたシステムを構築できる画期的なものである。このセラミックス製フィルターに NOx 分解用の低温触媒例えばアルミナ、酸化ガリウムおよびすずやインジウムなどで構成したものなどを担持してやれば、この工程のみでも排気ガスの有害物質を処理できるものである。次に中間工程の触媒処理部であるが、NOx 処理用の触媒にて構成しており、アルミナ 5 c、酸化ガリウム 6 c およびすずやインジウム 7 c などで構成されており、アンモニア発生装置 30 を装置外部あるいは内部にプラズマ技術や高圧合成技術を用いた処理に必要な量を生成しながらノズル 31 より供給するようになっている。このようにして、現在技術的にも確立されている脱硝システムを形成することも可能である。アンモニア生成には水素と窒素が必要であるが水素はエンジンなどの冷却水などからの水から電気分解などで作くり、窒素は空気中より供給すれば材料の供給は必要なくなる。次に本図の最終工程は放電処理部で残存 NOx 処理するために設けたもので、前述のアンモニア生成に一部を活用してもよい。2 d は絶縁芯線、3 d は放電線、11 a 高電圧発生制御部である。1 b はフレームを示す。70 及び 71 は NOx 又は NO₂ センサーで最終工程の NOx 処理部の処理前後の適切な位置に設置され、放電部の NOx 処理状況をセンシングして、NOx 除去に必要な電圧や周波数を調節して電気的エネルギーを制御するためのものである。制御の方法については図 6 にて説明する。図 4 B

は図 4 A の電気的粒子状物質の処理部の一例を示す図で、セラミックス製フィルター 60 a の両端に設けた電極 61 a 間の粒子状物質付着に伴う抵抗をセンサー検知制御部 50 で処理し、粒子状処理に必要な電極間を焼却処理制御部に信号を送り、処理するようになっている。54 および 54 a はスイッチ部で信号線 53 で開閉して、粒子状物質をフィルターの場所によるムラをなくするようになっている。自動機能を有する安価で、高性能な粒子状物質処理装置を提供するものである。40 a は電源端子である。

【0009】図 5 はディーゼル排出ガスを高圧放電にて分解する場合に、ガス中の酸素濃度により NOx の分解が著しく変化する状況の例を説明したものである。図 5 A は排ガス中の酸素濃度 10% の時の電圧—NOx (NO および NO₂) の分解生成特性を示し、NO が電圧上昇に伴って当初分解し、電圧 6.5 kV 付近で最低になり、それ以上で徐々に増加する。一方 NO₂ は NO の減少と反比例して増加し 6 ~ 6.5 kV 付近から殆ど変化しない状況を示している。図 5 B は酸素濃度 15% の場合の電圧—NOx (NO および NO₂) の分解生成特性を示し、NO が電圧 5.5 kV 付近までに分解消滅するのと引き換え、NO₂ が急激に増加する。NO は 5.5 kV ~ 6.5 kV に徐々に消滅して 0 になり、0 の状態が 7.5 kV までつづき、それ以上では再び生成が始まり電圧が増すに従い増加していく。一方 NO₂ は 5.5 ~ 6.5 kV の間は僅かに増加するが高原状態がつづいたあとピークに達し、6.5 kV 以降は減少に転じ 7 kV 付近で極小値を示した後増加に転じる。7.5 kV を境に NO の増加にしたがって再び減少に転じる。図 5 C は酸素濃度が 18% とさらに増加した場合の電圧—NOx (NO および NO₂) の分解生成特性を示し、NO 及び NO₂ 共に大きく消滅して V 曲線が顕著に現れるようになる。電圧 6.5 から 7 kV の間は完全に消滅することが可能となる。NO の完全消滅の範囲も 5.7 から 7.5 kV と広がっている。この特性を用いれば NOx を完全に消滅させることが可能となる。その場合にディーゼルエンジンからの排出ガス中の酸素濃度はほぼ 16% であるので外部か処理器のシステムの中に酸素供給装置を設けることにより、NOx 低減に有効な手段を構築可能となる。図 5 D は酸素濃度 21% の場合の電圧—NOx (NO および NO₂) の分解生成特性を示し、酸素濃度 18% より NOx 低減特性がさらに顕著に成っている。このように排ガス中の酸素濃度を変化させることにより NOx の低減を容易にコントロールすることが可能になる。酸素濃度をさらに増加したり、活性酸素やオゾンの状態にした物を供給すれば反応が一段と顕著になり、特性を大きくコントロールできると同時に、省エネ効果も可能となり、非常に僅かなエネルギーで NOx の除去を達成できる。

【0010】図 6 は NOx 処理装置の処理状況を把握して NOx の処理に必要なエネルギーを決めるためのコン

トロール法についての説明図である。NO_x処理部の放電素子の前後流路の適切な位置にセンサーを配置しNO_xの処理状況を把握して、即ちNO_xの減少傾向か、増加傾向かをこれらの二つのセンサーにより捕らえ、例えばA点からB点のように減少状態の場合はエネルギーをもっと増加し、D点からC点のように変化している時はエネルギーを下げて制御を確実にしNO_xを完全に除去することが出来る。必要に応じてシステム内の酸素濃度調節装置とタイアップさせて行うのは勿論である。

【0011】図7は絶縁放電線の新しい構造に関する例を示している。図7Aは3d及び3eの2本の隔離され並行に配置された放電線を螺旋状に巻いて絶縁放電線を構成している。2本の線間が粒子状物質や放電で生じた窒素や硫酸化物などの導電性の物質で汚れ水分などで電気絶縁が低下した際に2線間の電気抵抗が小さくなり放電性能が著しく低下する。これは耐熱耐塩基性で出来たアルミナなどでできた絶縁体2dの絶縁表面をあたかも一体の導体で被覆したかの状態になり、放電が生じなくなるからである。これを防ぐために2本の放電線間に電圧を掛けて通電して熱や放電にて焼却や気化させて浄化を行うようにしている。これは汚れセンサーとしても使用可能である。22dは絶縁芯線の導体である。*

放電によるNOからNO₂への交換率

| ピッチ (mm) | 長さL=250 (mm) 電力P=9W | L=500 P=18 | L=750 P=27 | L=1000 P=36 |
|-------------|---------------------------|---------------|---------------|----------------|
| 1 | 37 (%) | 44 | 47 | 51 |
| 5 | 40 | 65 | 60 | 53 |
| 10 | 48 | 84 | 64 | 58 |
| 20 | 51 | 78 | 63 | 46 |

図7Dは絶縁芯線の絶縁体の構造に関するものでその断面を示している。22fは芯線導体、2f及び2gは絶縁体で2fはアルマイト処理したもの等にセラミックス製の網状にした物やこれを他の絶縁物で隙間を埋めたもので構成されより薄くて絶縁性のよいもので構成された例を示している。図7Eは絶縁芯線に耐熱高強度の材料ニクロム線22gなどを用い、その外皮にアルミ材2hで被覆して線材に伸ばした後アルマイト処理した芯線にアルミナなどの外部絶縁体2iで構成した薄くて高性能な絶縁芯線の断面部を示している。

【0012】図8は排気ガス中に炭化水素が混在した場合の特性の変化を示すグラフである。酸素濃度が図5Dで示した酸素濃度21%と1000ppm程度の炭化水素が混在した場合にNO_xの顕著な低減が現れなくなることが認められる。これはNO₂の生成を安定的に行えることを示唆している。即ち、NOをNO₂に変換して、酸化剤として粒子状物質を酸化除去する場合に有効に活用できる。勿論酸素濃度と炭化水素の濃度を有機的にコントロールすることにより、より安定的高性能な処理機を実現できるわけである。図8A及び図8Bはそれぞれ炭化水素1000ppmと酸素濃度10%および21%と混在した

* 17d及び17eは放電線の口出し部の絶縁体である。
図7Bは図7Aの絶縁放電線の側断面を示している。図7Cは複数の放電線3f、3g及び3hを併置して螺旋状に巻いた絶縁放電線の例を示しており、芯線導体22e、絶縁体2e、口出し絶縁体17f、17g及び17hにて構成されている。この種の放電絶縁線は放電線の配置ピッチ寸法で放電性能が著しく異なる。絶縁体の外径2mmで放電線径0.3mmの例で10mmピッチのものが最も放電特性がよい結果が出ている。表1の如く放電特性がピッチや長さにより大きく変化し、1/2以下にも変化する。この現象を用いて放電特性を放電線の組合せやタップによる長さの変更で変えることができる。例えばピッチを替える場合に複数の放電線を巻いておき、それらの接続や組合せでピッチを替えたり、同極にしたりして選択的に使用して放電特性を変えることができる。単一の放電線で供給エネルギーを替えて放電特性をかえることは前述で述べてきているが、この複数の放電線と組み合わせれば、制御の幅を持たせることができ、より性能のよい排出ガス処理機を実現できることは勿論である。

【表1】

30 場合のNO_x処理特性を示している。この場合にNOが完全に除去できないが、これは処理器の最終工程にて前述の図5の技術を組み合わせることにより除去可能であることは勿論である。

【0013】図9は粒子状物質を通電焼却した際の発熱や放電によるオゾン発生やコロナ発生の際に発生する熱量を排気ガス処理内に留めて逃げないように装置外部とのセラミックスなどで断熱構造にすることによってできるだけ装置内を高温に保って反応や分解を小さいエネルギー付加で処理が可能のようにした例を示した排気ガス装置を示している。また、エンジン排気口近傍に余熱部を設けて、粒子状物質の燃焼温度650℃にできるだけ近づけることにより反応促進と省エネ効果も狙っている。以上述べた排気ガス処理装置は従来の装置に比べ比較的簡単な構造で、現在難題とされている有害排気ガスをエンジンなどの運転状況に追従して無害化できる画期的なガス処理技術を持ち、ガスの分解や反応に関連するあらゆる分野に活用できる。その有用性は言うまでもない。自動車、ボイラー、エンジンなどの公害対策や化学反応促進や燃焼促進、有害物質などの分解に大いに効果的に活用できる。しかも放電部は電線や光ファイバーの

進んだ生産技術で製造でき、品質、生産性に優れた構造簡単でコストも非常に安いオゾンやコロナ発生器を提供できる。また、低電圧で粒子状物質を処理できる通電焼却装置は可燃性を有する物質の吸着分解などに応用できる。さらに、自前でアンモニアを生成し、NO_x脱硝システムに取り入れれば、設置型のみならず移動式機器にも適用でき、本発明の数々の技術を結集すれば、特にディーゼル排気ガス対策に明るい光を与えるものとして期待できるものである。

【発明の効果】本発明の効果は自動車をはじめボイラーなどの排気ガス後処理装置として、性能、コストおよびメンテ性など難題を一挙に解決する抜群の効果を有する。その主なものを次に列挙すると、

1. 簡単な放電線の構造で、NO_x (NOおよびNO₂) を完全に分解したり、粒子状物質を酸化分解するNO₂の生成量をNOをゼロの状態に自由にコントロールでき、排気ガス中の動的粒子状物質の分解に完全に追従できる画期的なものである。この際使用する触媒は貴金属類をほとんど使用せずに300℃という低温で酸化して無害の炭酸ガスにして排出できる。

2. 粒子状物質をセラミックス製フィルターに吸着し、吸着面を複数の電極でセンサーによる焼却の必要箇所を検知して、低電圧の電源にて選択的、電気的に焼却して微粒子を炭酸ガスにして無害化するもので、構造簡単で性能にすぐれ、オンボードリアルタイムで処理できるメンテ性に非常に優れた機器を実現できる。また、貴金属をほとんど使用しない低価格の触媒にてNO_xを分解したり、自前のアンモニア生成装置を備えて、より優れた脱硝装置を組み合わせ、性能的、価格のおよびメンテ性の優れた排気ガス処理装置を提供できる。

3. 放電部に電線状の非常にシンプルで頑丈な、しかも絶縁被服を薄くて信頼性の高いジルコニア入りのアルミナなどで構成し、放電線に導線単独やセラミックス線などと、さらに複数の放電線を網目構造に形成することにより、放電特性、強度や耐久性を増大し、セラミックス線に触媒を担持して、触媒作用を持たせたものとして高効率、低価格な複合機能を持たせた画期的な排気ガス処理エレメントを提供できる。など

【図面の簡単な説明】

【図1】A：本発明高圧放電を用いてNO_xの濃度を制御して、後工程の触媒部とでエンジンなどの動的変化に追従できる排気ガス処理装置の断面説明図。

B：在来型の前段とともに貴金属などの触媒を用いた排気ガス処理装置説明図。

【図2】A B：絶縁芯線に平行に配置した放電線を有する放電部の説明図

C D：絶縁芯線に螺旋状に配置した放電線を有する放電部の説明図

E F：絶縁芯線に網状に配置した放電線を有する放電部の説明図

【図3】本発明の螺旋状放電部のNO_x (NO, N O₂) 低減特性説明図

【図4】A：本発明の低電圧放電を用いた粒子状物質を処理する装置を有する総合排気ガス処理装置の実施例を示す図。

B：本発明の低電圧放電を用いた粒子状物質を処理する装置の選択的、網羅的機能を説明する図

【図5】A：排気ガス中の酸素濃度10%時の放電によるNO_x低減特性図

B：排気ガス中の酸素濃度15%時の放電によるNO_x低減特性図

C：排気ガス中の酸素濃度18%時の放電によるNO_x低減特性図

D：排気ガス中の酸素濃度21%時の放電によるNO_x低減特性図

【図6】NO_xの低減を制御する場合のセンシング方法の説明図

【図7】放電線の構造説明図

A：放電線の性能を維持するための複数の線を組み合わせさせた例を示す説明図

B：図7Aの側断面図

C：放電特性を変える場合のピッチを変える方法の例の説明図

D：絶縁芯線の絶縁構造の例を説明する図

E：絶縁芯線の絶縁構造の他の例を説明する図

【図8】A：排気ガス中の酸素濃度10%、C₂H₄濃度1000ppm時の放電によるNO_x低減特性図

B：排気ガス中の酸素濃度21%、C₂H₄濃度1000ppm時の放電によるNO_x低減特性図

【図9】保温、燃焼及び反応を効果的に行わせるようにした排出ガス処理器の構造の例を示す説明図

【符号の説明】

1、1a、1b、1c

：フレーム

2、2a、2b、2c、2d

：絶縁芯線

3、3a、3b、3c、3d

：放電線

4、41：アース

5、5a、5b、5c、6、6a、6b、6c、7、7

a、7b、7c：触媒

8、8a、8b、8c：隔離壁

10：センサー

11、11a：高周波高圧電源

11b：低圧電源

12：誘導加熱電源

15：誘導加熱コイル

16：磁性体

17a、17b、17c：絶縁体

18、18a：熱絶縁体

15

16

22、22b、22c：放電線
 30：アンモニア発生装置
 31：ノズル
 40、40a：電源端子
 50：センサー制御器
 51：スイッチ切り替え制御器

* 52：連結線
 53：信号線
 54、54a：スイッチ
 60、60b：セラミックス製フィルター
 61、61b：電極板
 * 70、71：NO_xセンサー

【図1】

【図2】

図.1A

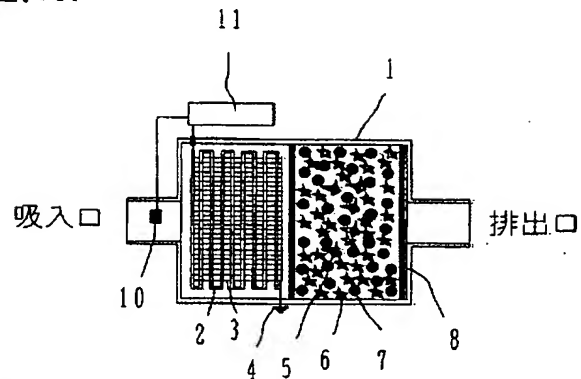
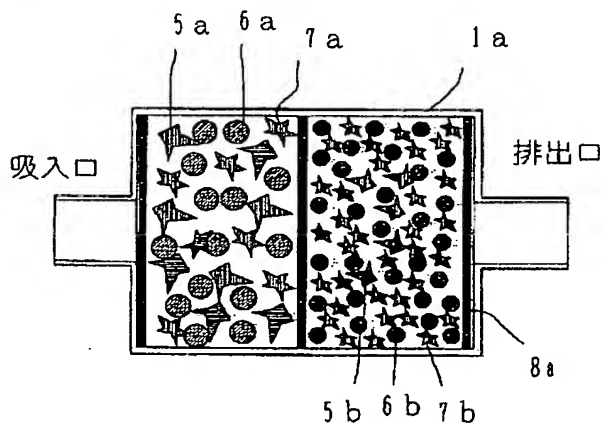


図.1B



【図9】

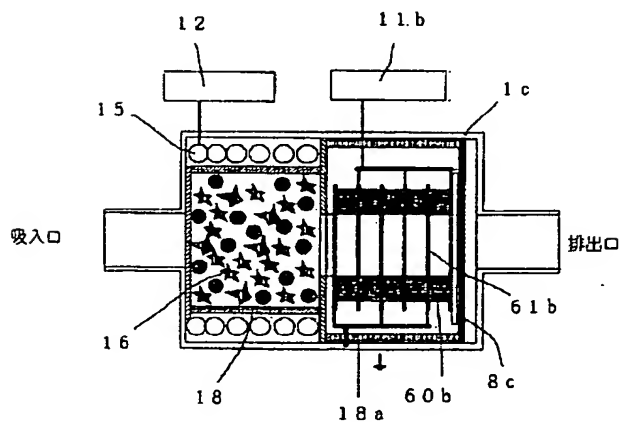


図.2A

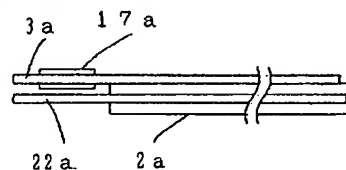


図.2B

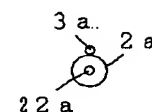


図.2C

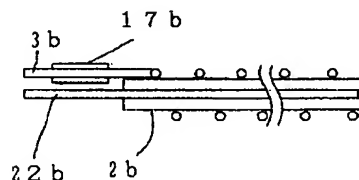


図.2D

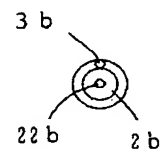


図.2E

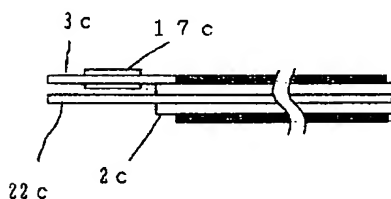
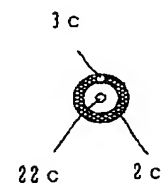
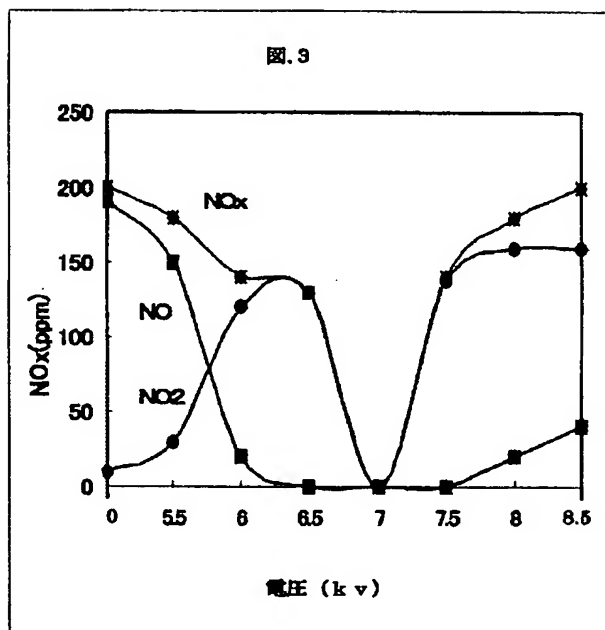


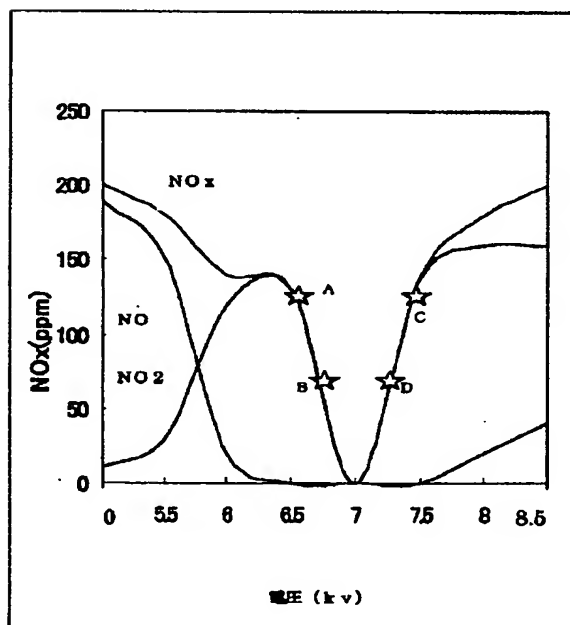
図.2F



【図3】



【図6】



【図4】

図. 4 A

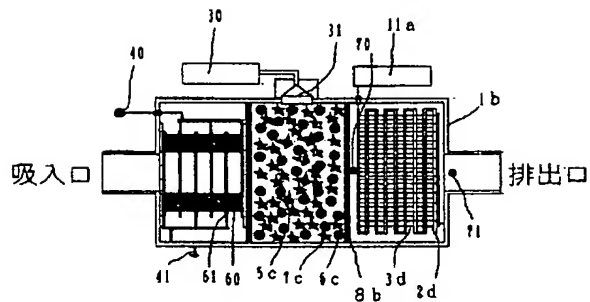
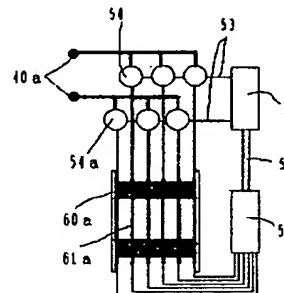
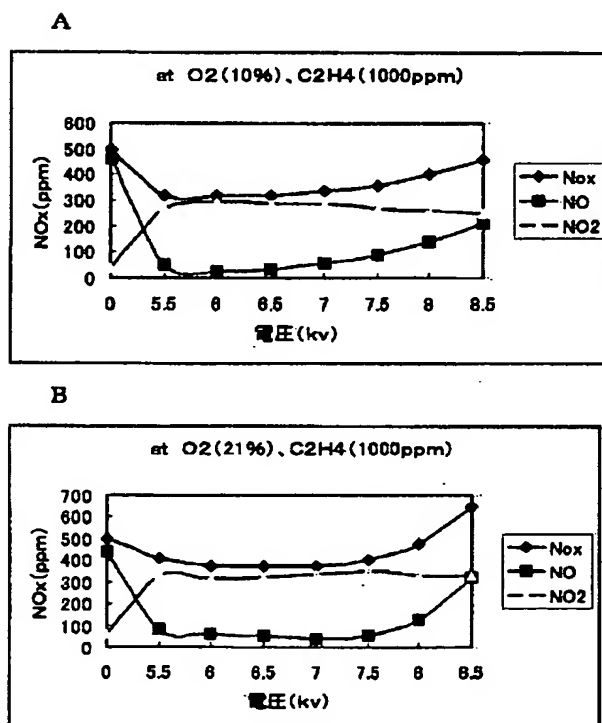


図. 4 B



【図8】



【図5】

図.5A

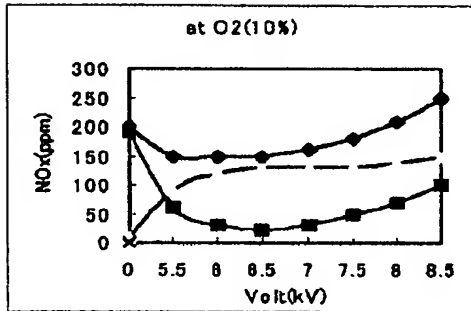


図.5B

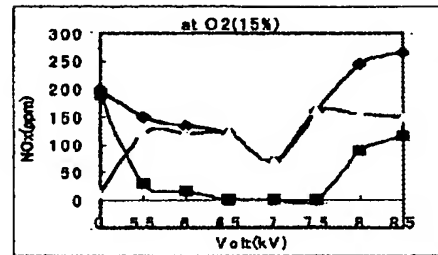


図.5C

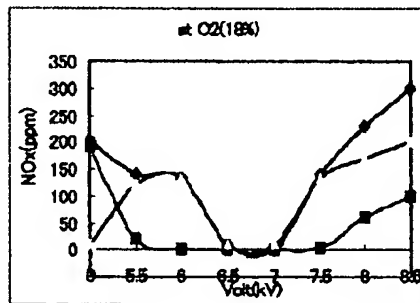
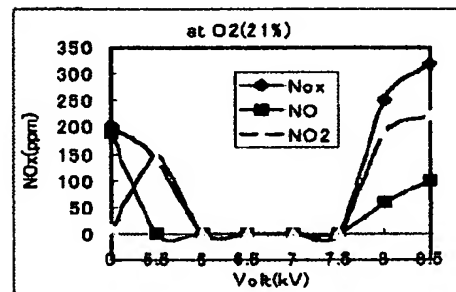
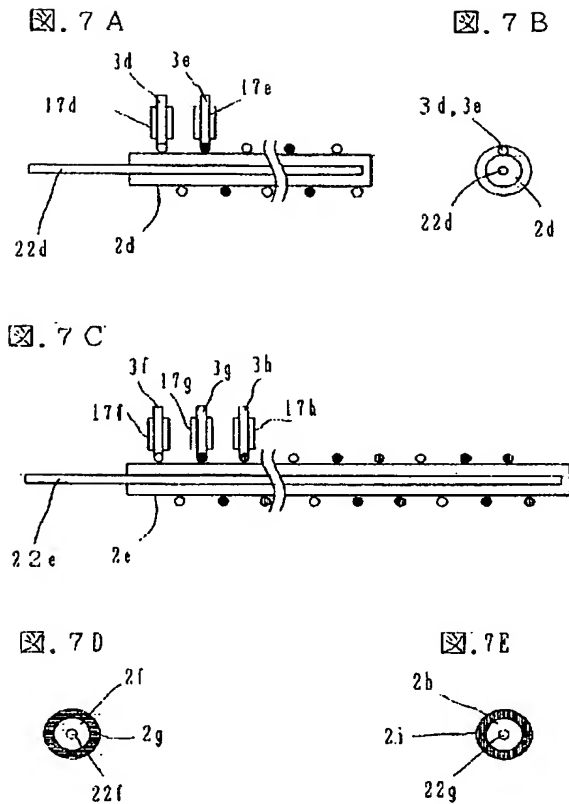


図.5D



【図7】



【手続補正書】

【提出日】平成14年2月7日(2002. 2. 7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項12

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項12】請求項2においてNOおよびNO₂などのNO_xを完全に分解除去するようにした放電発生装置において、システム内に水蒸気や酸素の供給や調節可能な装置を設け、ガス中の分解するNO_xの量に応じて酸素濃度を変えることが出来るようにして、NO_xを省エネ的、安定的に分解除去するようにしたことを特徴とする排気ガスなどの分解装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項13

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項13】請求項3においてNOおよびNO₂などのNO_xを完全に分解及び生成するようにした放電発生

装置において、システム内に水蒸気や炭化水素ガスの供給や調節可能な装置を設け、ガス中の分解する粒子状物質の量に応じて炭化水素の濃度を変えることが出来るようにし、NO_xや粒子状物質を省エネ的、安定的にNOの分解、NO₂の生成及び粒子状物質を分解除去するようにしたことを特徴とする排気ガスなどの分解装置。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項18

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項18】粒子状物質を分解する装置において、放電によるNO₂の生成と同時に燃料中の硫黄酸化物やあらかじめ担持しておいた硫黄酸化物などにて触媒を一切用いずに、必要に応じて温度調整や水蒸気、酸素や炭化水素の付加調整などして完全に粒子状物質を除去するようにしたことを特徴とする排気ガス処理装置。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【課題を解決するための手段】① 燃料中の硫黄などの影響を受けずに、排出ガス中の NO_x を放電を用いて NO は完全に分解し、 300°C 程度の低温で微粒子を酸化させるのに必要な NO_2 をリアルタイムに生成する技術を確認することの解決策として、まず燃料中の硫黄の影響を受けずに行う手段として NO_2 生成を触媒に白金を使用しないで行う。すなわち、バリア放電などを用いることである。その具体的な例として、電極間に印加する電圧をできるだけ低くするため、電極の一方を長い線状、帯状、棒状または板状などにしてセラミックスや耐熱シリコンなどの展性の優れた薄い絶縁体の外皮で覆い、もう一方の電極をそれぞれ絶縁芯線の形状にあわせて裸線にして、絶縁芯線に沿わせて平行、直角、螺旋、網状あるいはジグザグ状などに密着配置してオゾン発生やバリア放電を効果的に発生させるようにし、電極間に交流高電圧をかけ、電圧や周波数を変化させると、電圧を上げるに従い、残存酸素を有する排出ガス中の NO が低下し、ある電圧に達するとゼロになる。一方、 NO_2 は最初 NO に比べわずか(1/10以下)であるが漸次増加し、 NO がゼロの範囲でピーク値を示し、電圧をさらに上げると徐々に減少してやがてゼロとなる。この時点で NO_x は完全になくなる。この場合温度調節、水蒸気量、酸素濃度や炭化水素の濃度が高いほど NO 及び NO_x の完全に消滅する範囲が広がる。即ち NO_x 分解のエネルギーを小さく出来安定した処理が可能となる。酸素濃度や炭化水素の濃度の制御によりVカーブから底面の長い逆台形カーブを得ることが出来る。排ガス処理システムの中にこれらの濃度をコントロールする構成にすることにより安定した排ガス処理が可能となる。さらに電圧を増加させるとある電圧で NO はゼロから、 NO_2 とともに増加に転じ増加する特性をうる事が可能となる。この現象を応用して NO がゼロの範囲で NO_2 を電圧の僅かの変化でピーク値からゼロまでの範囲を瞬時にコントロール可能で、エンジンなどの動作に追従して、粒子状物質の量に合わせて CO_2 に転換するのに必要な NO_2 をリアルタイムに生成できる。この制御は放電エネルギーの小さい領域と高い領域で可能であることは勿論である。勿論エンジンの大きさや運転状況に適した放電エレメントや電源装置、制御に必要な装置の容量を設定する必要がある。この例のバリア放電を用いると、放電エレメント80cmのもので比較的低い18kHz、6.5kV程度の電圧で消費電力も10から20Wと少なく処理できる特徴を有している。なお螺旋状放電線の場合に表1のように巻きピッチ10mm前後のものが分解効率が最も優れている結果が得られている。

② ①で生成した NO_2 および酸素雰囲気中で同時に発生するオゾンや活性酸素を酸化剤に用いて粒子状物質を

300°C 前後の低温で安価な触媒を用いて完全に分解する技術を確認することについてであるが、①で述べた NO_2 やオゾン(400°C 以上では活性酸素)の量を電圧、周波数および波形(パルスを含む)にて自由にコントロールできるので、バナジウムやモリブデンの酸化物およびゼオライトやアルミナを触媒にして 300°C 前後の低い温度で貴金属をほとんど用いないで粒子状物質を完全に分解することができる。また、生成した NO_2 とガス中にある水や外部から付加した水と反応して出来た硝酸や燃料中の硫黄の酸化で出来た硫酸などの硫黄酸化物などで、触媒無しで粒子状物質を分解することも NO_2 の生成量のコントロールで可能となる。

③ エンジンの運転状況に追従してリアルタイムに処理できる技術を確認することについては、①で述べた NO ゼロ状態での NO_2 生成コントロール技術を用いて、エンジンなどの運転状況に追従して必要な NO_2 量を、粒子状物質の量をセンサーや運転特性より算定して瞬時に生成して、粒子状物質を完全に分解することができる。粒子状物質センサーを処理装置の入り口部に配置しておき、リアルタイムにセンシングし、制御器にその情報を入力しておく。一方処理器の流路の前後に NO_x か NO センサーを配しておき、処理器通過後の濃度が増加状態かあるいは減少状態かを把握し、処理後の NO_x 、 NO の濃度とで粒子状物質の完全分解に必要な NO_2 量を算定し、必要なエネルギー量に見合う電圧値を決め電圧をリアルタイムにコントロールして NO_x 及び粒子状物質を完全に除去する。

④ ①から③を安価な構成で達成する技術を確認することであるが、本発明の排出ガス処理システムでコストの大きな要素となるのは放電エレメント、低温触媒および制御装置の三大要素について述べる。まず、放電エレメントであるが、細長い放電芯線の周りに螺旋状などの放電線を配して簡単な構造になっており、光ファイバーや電線を作る技術で簡単に大量に製作でき、信頼性においても優れた安価なものを製作できる。次に触媒についても②で述べたように、基本的には貴金属を一切使わずに、使っても重量パーセントで僅か0.2%程度の量で実現できる見通しを得ており、比較的安価なバナジウムやモリブデンの酸化物にアルミナやゼオライトなどを共存させて構成しているので、在来の貴金属主体の触媒に比べて非常に安価でまとめうるものである。電源や制御部については、比較的小電力で NO 分解や NO_2 生成ができること、制御も電圧や周波数など簡単な技術でできるので最近の電子技術を用いて安価に纏めうるものである。

⑤アンモニアを自前で生成する装置を付随して持ち、 NO_x などの処理に効果的に機能させるように構築することについては空気中の N_2 ガスと燃料電池などで生成した水素供給装置を移動機に持ち、 N_2 と水素を放電素子を用いてアンモニアを生成して、定置器で行われている

NO_x処理技術で無害化することが可能となる。

⑥放電や通電にて排気ガスを処理する場合に付加的電気容量をカバーしながら既設の発電機と互換性を持たせた耐熱性に優れた高効率な発電機をシステムに構築することについては発明者が考案した低起動トルク、高効率(95%)以上及びコイルエンド殆どゼロの発電機で使用温度を在来の250℃を500度にまで上げうるスロット絶縁やコイルの被覆の絶縁部にアルミナなどのセラミックスを用いて既設の発電機との互換性を持たせながら実現可能となる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】図5はディーゼル排出ガスを高圧放電にて分解する場合に、ガス中の酸素濃度によりNO_xの分解が著しく変化する状況の例を説明したものである。図5Aは排ガス中の酸素濃度10%の時の電圧—NO_x(NOおよびNO₂)の分解生成特性を示し、NOが電圧上昇に伴って当初分解し、電圧6.5kV付近で最低になり、それ以上で徐々に増加する。一方NO₂はNOの減少と反比例して増加し6~6.5kV付近から殆ど変化しない状況を示している。図5Bは酸素濃度15%の場合の電圧—NO_x(NOおよびNO₂)の分解生成特性を示し、NOが電圧5.5kV付近までに分解消滅するのと引き換え、NO₂が急激に増加する。NOは5.5kV~6.5kVに徐々に消滅して0になり、0の状態が7.5kVまでつづき、それ以上では再び生成が始まり電圧が増すに従い増加していく。一方NO₂は5.5~6.5kVの間は僅かに増加するが高原状態がつついたあととピークに達し、6.5kV以降は減少に転じ7kV付近で極小値を示した後増加に転じる。7.5kVを境にNOの増加にしたがって再び減少に転じる。図5Cは酸素濃度が18%とさらに増加した場合の電圧—NO_x(NOおよびNO₂)の分解生成特性を示し、NO及びNO₂共に大きく消滅してV曲線が顕著に現れるようになる。電圧6.5から7kVの間は完全に消滅することが可能となる。NOの完全消滅の範囲も5.7から7.5kVと広がっている。この特性を用いればNO_xを完全に消滅させることが可能となる。その場合にディーゼルエンジンからの排出ガス中の酸素濃度はほぼ16%であるので外部か処理器のシステムの中に酸素供給装置を設けることにより、NO_x低減に有効な手段を構築可能となる。図5Dは酸素濃度21%の場合の電圧—NO_x(NOおよびNO₂)の分解生成特性を示し、酸素濃度18%よりNO_x低減特性がさらに顕著に成っている。このように排ガス中の酸素濃度を変化させることによりNO_xの低減を容易にコントロールすることが可能になる。酸素濃度をさらに増加したり、温度、水蒸気、活性酸素やオゾンの状態にし

た物を供給すれば反応が一段と顕著になり、特性を大きくコントロールできると同時に、省エネ効果も可能となり、非常に僅かなエネルギーでNO_xの除去を達成できる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】図6はNO_x処理装置の処理状況を把握してNO_xの処理に必要なエネルギーを決めるためのコントロール法についての説明図である。NO_x処理部の放電素子の前後流路の適切な位置にセンサーを配置しNO_xの処理状況を把握して、即ちNO_xの減少傾向か、増加傾向かをこれらの二つのセンサーにより捕らえ、例えばA点からB点のように減少状態の場合はエネルギーをもっと増加し、D点からC点のように変化している時はエネルギーを下げて制御を確実にしNO_xを完全に除去することが出来る。必要に応じてシステム内の酸素濃度調節装置、保温機構、温度調節、水蒸気濃度調節および炭化水素濃度調整とタイアップさせて行うのは勿論である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】図8は排気ガス中に炭化水素が混在した場合の特性の変化を示すグラフである。酸素濃度が図5Bで示した酸素濃度16%と1000ppm程度の炭化水素および水分20%が混在した場合にNO_xの顕著な低減が現れなくなることが認められる。これはNO₂の生成を安定的に行えることを示唆している。即ち、NOをNO₂に変換して、水蒸気と反応させ強力な酸化剤として粒子状物質を酸化除去する場合に有効に活用できる。勿論酸素濃度と炭化水素および水蒸気の濃度を有機的にコントロールすることにより、より安定的高性能な処理機を実現できるわけである。図8A及び図8Bはそれぞれ炭化水素1000ppmと酸素濃度16%、水蒸気8%および20%と混在した場合のNO_x処理特性を示している。非常にエネルギーの小さい部分でNO₂を制御できることを示している。この場合にNOが完全に除去できないが、これは処理器の最終工程にて前述の図5の技術を組み合わせることにより除去可能であることは勿論である。

【補正の内容】

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正内容】

【図8】A：排気ガス中の酸素濃度16%、 C_2H_4 濃度1000ppm水蒸気濃度8%時の放電による NO_x 低減特性図

B：排気ガス中の酸素濃度16%、 C_2H_4 濃度1000ppm水蒸気濃度20%時の放電による NO_x 低減特性図

【手続補正9】

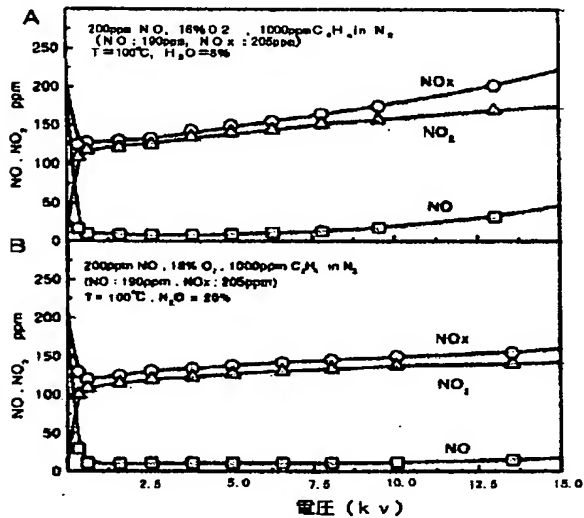
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正内容】

【図8】



フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁷ | | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) | |
|--------------------------|-------|-------|--------|-------------|-------------------|
| B 01 D | 53/94 | | F 01 N | 3/02 | 3 2 1 A 4 G 0 7 5 |
| B 01 J | 19/08 | | | | 3 2 1 B |
| F 01 N | 3/02 | 3 0 1 | H 05 H | 1/24 | |
| | | 3 2 1 | B 01 D | 53/34 | 1 2 9 C |
| | | | | | Z A B |
| | | | | 53/36 | 1 0 4 A |
| H 05 H | 1/24 | | | | 1 0 4 B |

F ターム(参考) 3G090 AA03 AA06 BA08 CB18
3G091 AA02 AA06 AA18 AB04 AB11
AB13 AB14 AB15 BA14 BA39
CA17 CA18 CA19 CA21 EA26
EA33 FB01 GA06 GB10W
GB17X HA08 HA14 HA18
HA47
4D002 AA12 AC01 AC10 BA07 BA14
CA07 CA11 DA70 EA02 EA13
GA03 GB20
4D048 AA06 AA14 AA18 AB01 AB02
AB03 AB05 AB06 AC02 AC04
BA03X BA11X BA17X BA21X
BA23X BA26X BA41X BB06
CC41 CC61 CD08 CD10 DA01
DA02 DA03 DA06 DA08 DA20
EA03
4D058 JB06 MA42 MA44 MA51 SA08
4G075 AA03 AA37 AA62 BA05 BA06
BD12 CA15 CA54 EC21 FC15